ƯƠNG NGỌC LIÊN

# ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI


NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRƯƠNG NGỌC LIÊN

# ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

# LỜI NÓI ĐẦU

*Cuốn sách này nhằm cung cấp cho sinh viên năm cuối, học viên cao học của các ngành Công nghệ Điện hoá, Công nghệ Luyện kim, Công nghệ Chế tạo máy và các bạn đọc quan tâm những kiến thức cơ bản và cập nhật về ăn mòn kim loại. Khi biên soạn cuốn sách này, tác giả chủ trương viết ngắn gọn, dễ hiểu nên đôi chỗ chỉ đưa ra các kết luận cuối cùng mà không lý giải chi tiết. Nếu bạn đọc có mong muốn tìm hiểu kỹ hơn về vấn đề nào, xin vui lòng đọc các tài liệu tham khảo ghi ở phần cuối sách, hoặc trao đổi trực tiếp với tác giả.*

*Mặc dù đã có nhiều cố gắng, nhưng cuốn sách này chắc không tránh khỏi khiếm khuyết trong lần xuất bản đầu tiên.*

*Tác giả rất mong nhận được sự góp ý của nhiều bạn đọc.*

**Tác giả**

# MỤC LỤC

# CÁC KÝ HIỆU CHÍNH

| | | |
|---|---|---|
| $a$ | Hoạt độ | |
| $c$ | Nồng độ | $mol.m^{-3}$ |
| $D$ | Hệ số khuếch tán | $m^2s^{-1}$ |
| $\varphi$ | Điện thế điện cực tuyệt đối | V |
| $E$ | Điện thế điện cực trong thang hydro và các thang khác | V |
| $E^0$ | Điện thế điện cực tiêu chuẩn | V |
| $E_{a.m}$ | Điện thế ăn mòn | V |
| $E_f$ | Điện thế Flade | V |
| $E_{pn}$ | Điện thế ăn mòn điểm | V |
| $\eta$ | Quá thế | |
| $G$ | Năng lượng tự do Gibbs | $J.mol^{-1}$ |
| $I$ | Cường độ dòng điện | A |
| $i$ | Mật độ dòng điện | $A.m^{-2}$ |
| $i_{a.m}$ | Mật độ dòng điện ăn mòn | $A.m^{-2}$ |
| $i_o$ | Mật độ dòng trao đổi | $A.m^{-2}$ |
| $i_L$ | Mật độ dòng giới hạn | $A.m^{-2}$ |
| $T$ | Nhiệt độ tuyệt đối | K |
| $Z$ | Tổng trở | $\Omega.cm^2$ |
| $Z'$ | Phần thực của tổng trở | |
| $Z''$ | Phần ảo của tổng trở | |
| $Z_W$ | Tổng trở Warburg | |
| $R_p$ | Điện trở phân cực | $\Omega.cm^2$ |
| $\alpha$ | Hệ số chuyển điện tích | |

| | | |
|---|---|---|
| $\theta$ | Độ phủ bề mặt | |
| $\mu$ | Thế hoá học | $Jmol^{-1}$ |
| $\overline{\mu}$ | Thế điện hoá | $Jmol^{-1}$ |
| f | Tần số | Hz |
| $\omega$ | Tần số góc | $rads^{-1}$ |
| $P_{tl}$ | Tổn thất trọng lượng. | $mg/dm^2$.ngày đêm |
| $P_{tn}$ | Độ thâm nhập | mm/năm |
| $\sigma$ | Ứng suất | $N.m^{-2}$ |
| $K_I$ | Hệ số cường độ ứng suất | $MP_am^{1/2}$ |
| $K_{ISCC}$ | Hệ số cường độ ứng suất ngưỡng | |

## Các hằng số vật lý

| | | |
|---|---|---|
| e | Điện tích của điện tử | $1,602\ 177.10^{-19}$ C |
| F | Hằng số Faraday | $9,6485.10^4$ $C.mol^{-1}$ |
| R | Hằng số khí | 8,314 51 $J.K^{-1}mol^{-1}$ |

## Các hằng số toán học

| | |
|---|---|
| $\pi$ | 3,141 592 653 59 |
| e | 2,718 281 828 46 |
| ln10 | 2,302 585 |

## Các hệ thức thường dùng ở 25°C

| | |
|---|---|
| $\frac{RT}{F}$ | 25,693 mV |
| $\left(\frac{RT}{F}\right)\ln 10$ | 59,160 mV |

# Chương 1
# NHỮNG KHÁI NIỆM CHUNG VỀ ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI

## 1.1. ĐỊNH NGHĨA

Ăn mòn là sự phá huỷ vật liệu do phản ứng hoá học hay điện hoá học của chúng với môi trường xung quanh.

Có ý kiến cho rằng chỉ nên giới hạn khái niệm ăn mòn cho các kim loại, nhưng trong thực tế các người làm công tác chống ăn mòn kim loại lại phải sử dụng cả vật liệu kim loại lẫn phi kim loại (gốm, sứ, chất dẻo, caosu...). Vì vậy ở đây chúng tôi sẽ đề cập tới sự phá huỷ của vật liệu nói chung.

Danh từ gỉ (rusting) thường gặp trong đời sống hàng ngày chỉ dùng cho sự ăn mòn của sắt hoặc các hợp kim trên cơ sở sắt. Trong trường hợp này kim loại sắt (Fe) bị phá huỷ thành ion sắt hoá trị 2 ($Fe^{2+}$). Ion này các dụng với $OH^-$ tạo thành $Fe(OH)_2$ và sau đó biến thành gỉ màu nâu có công thức FeO(OH).

## 1.2. Ý NGHĨA KINH TẾ CỦA SỰ ĂN MÒN KIM LOẠI

Cùng với sự phát triển của nền kinh tế, thiệt hại gây nên bởi sự ăn mòn kim loại ngày càng lớn. Ví dụ, năm 1949 thiệt hại do ăn mòn tại Mỹ là 5 tỷ đôla tương đương với 2,1% tổng sản phẩm quốc nội, năm 1975 là 70 tỷ đôla tức 4,2% tổng sản phẩm quốc nội, năm 1982 là 126 tỷ đôla.

Những số liệu kể trên chỉ là thiệt hại kinh tế trực tiếp. Thiệt hại kinh tế gián tiếp còn lớn hơn nhiều. Đó là:

1) Nhà máy phải ngừng sản xuất để thay thế chi tiết hoặc thiết bị hư hỏng do ăn mòn. Thiệt hại này lớn hơn giá trị của thiết bị hư hỏng rất nhiều. Ví dụ ngừng nhà máy điện nguyên tử có thể gây thiệt hại tới hàng triệu đôla/ngày.

2) Rò rỉ các thùng chứa, đường ống làm mất sản phẩm, mất an toàn vận hành, phá huỷ môi trường.

3) Giảm hiệu suất làm việc của thiết bị. Ví dụ, sự tích tụ của sản phẩm trong các ống trao đổi nhiệt làm giảm hiệu quả truyền nhiệt.

4) Các sản phẩm ăn mòn có thể làm bẩn các sản phẩm cần điều chế.

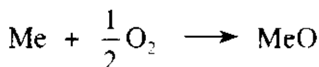
5) Nhiều khi phải thiết kế các thiết bị lớn hơn mức cần thiết vì chưa có các số liệu tin cậy về ăn mòn.

### 1.3. PHÂN LOẠI

Người ta có thể phân loại ăn mòn theo nhiều cách khác nhau. Có người phân ăn mòn thành ăn mòn ở nhiệt độ cao và thấp. Có người lại phân chia thành ăn mòn khô và ướt.

Trong tài liệu này chúng tôi phân loại ăn mòn theo cơ chế phản ứng và sự ăn mòn kim loại được chia làm hai loại chính:

1) Ăn mòn hoá học còn gọi là ăn mòn khô gây ra bởi phản ứng hoá học của kim loại với môi trường xung quanh. Ví dụ, kim loại được nung ở nhiệt độ cao trong môi trường chứa chất xâm thực như $O_2$, $S_2$, $Cl_2$...



$$Me + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow MeO$$

trong đó Me - kim loại.

2) Ăn mòn điện hoá là sự ăn mòn kim loại trong môi trường chất điện giải, trong đó sự ion hoá của nguyên tử kim loại (Me) và sự khử của chất oxy hoá (Ox) không xảy ra trực tiếp ở cùng một nơi và trong cùng một phản ứng.

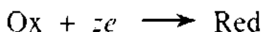
Sự ăn mòn điện hoá của kim loại gồm ba quá trình cơ bản:

a) Quá trình anôt là quá trình oxy hoá điện hoá, trong đó kim loại chuyển vào dung dịch dưới dạng cation $Me^{Z+}$ và giải phóng điện tử: kim loại bị ăn mòn:



$$Me \longrightarrow Me^{Z+} + ze$$

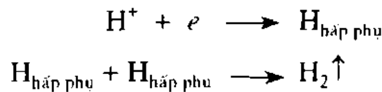
b) Quá trình catôt là quá trình khử hoá điện hoá, trong đó chất oxy hoá (Ox) nhận điện tử do kim loại bị ăn mòn nhường cho:



$$Ox + ze \longrightarrow Red$$

Red - dạng khử liên hợp của Ox (tức Ox.$ze$).

Trong môi trường nước Ox thường là $H^+$ hoặc $O_2$. Nếu Ox là $H^+$ thì quá trình catôt sẽ là:



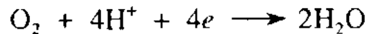
$$H^+ + e \longrightarrow H_{hấp\ phụ}$$

$$H_{hấp\ phụ} + H_{hấp\ phụ} \longrightarrow H_2\uparrow$$

Trong trường hợp này ta gọi là sự ăn mòn với *chất khử phân cực hydro.*

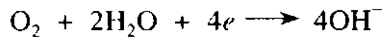
Nếu Ox là $O_2$ thì:

– Trong môi trường axit, quá trình catôt sẽ là:



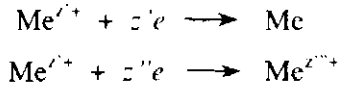
$$O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$$

– Trong môi trường trung tính hoặc kiềm, quá trình catôt sẽ là:



$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^-$$

Khi trong dung dịch có những ion kim loại ($Me^{z'+}$) có thế điện cực dương hơn của kim loại bị ăn mòn thì quá trình catôt có thể là:



$$Me^{z'+} + z'e \longrightarrow Me$$

$$Me^{z'+} + z''e \longrightarrow Me^{z'''+}$$

trong đó $z'$, $z''$, $z'''$ - hoá trị của các ion:

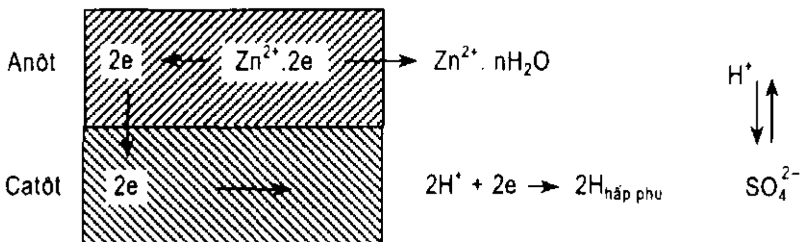
$$z' = z'' + z'''$$

Như vậy $Me^{z'+}$ đóng vai trò là chất oxy hoá (Ox) bị khử ở catôt.

c) Quá trình dẫn điện

Các điện tử do các kim loại bị ăn mòn giải phóng sẽ đi từ anôt tới catôt còn các ion di chuyển trong dung dịch.

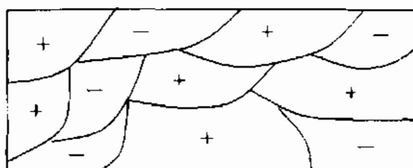
Ta có thể tóm tắt các quá trình trên bằng sơ đồ trong hình 1.1 (lấy sự ăn mòn kẽm (Zn) trong dung dịch axit $H_2SO_4$ làm ví dụ).




***Hình 1.1. Sơ đồ ăn mòn điện hoá kẽm trong dung dịch $H_2SO_4$***

Như vậy trong quá trình bị ăn mòn điện hoá, kim loại hoạt động như một pin ta gọi là *pin ăn mòn.*

Nói chung các kim loại đều chứa những tạp chất có điện thế điện cực khác nhau. Cho nên khi nhúng vào dung dịch điện giải chúng tạo thành các *pin ăn mòn cục bộ*, tại các vị trí khác nhau và quá trình ăn mòn kim loại bắt đầu (hình 1.2).




***Hình 1.2. Các pin ăn mòn cục bộ trong kim loại bị ăn mòn:***

+ tạp chất kim loại có điện thế điện cực dương hơn;

– tạp chất kim loại có điện thế điện cực âm hơn

## 1.4. TỐC ĐỘ ĂN MÒN

Tốc độ ăn mòn có thể đo bằng các đại lượng sau:

a) Tổn thất trọng lượng $P_{t.l}$ là trọng lượng kim loại bị ăn mòn trên đơn vị bề mặt trong đơn vị thời gian (ăn mòn đều):

$$P_{t.l} = \frac{m_1 - m_2}{S.t}, \ \text{mg/dm}^2\text{.ngày đêm} \qquad (1.1)$$

trong đó $m_1$, $m_2$ - trọng lượng mẫu kim loại trước và sau khi bị ăn mòn, mg;

$S$ - diện tích bề mặt kim loại, $dm^2$;

$t$ - thời gian tính bằng ngày đêm tức 24 × 3600, s.

b) Độ thâm nhập $P_{tn}$ tính bằng chiều sâu trung bình kim loại bị ăn mòn trong một năm:

$$P_{t.n} = \frac{P_{t.l} \times 0{,}0365}{\rho} \ \text{mm/năm} \qquad (1.2)$$

trong đó $\rho$ - tỷ trọng kim loại, $g/cm^3$.

Bạn đọc cũng có thể gặp các công thức tính độ thâm nhập khác không theo đơn vị SI:

$$\text{Độ thâm nhập MPY (mil/năm)} = \frac{534W}{\rho.S.T}, \text{ mil/năm}$$

trong đó $W$ - tổn thất trọng lượng trong thời gian $T$ (h), mg;

$S$ - diện tích mẫu bị ăn mòn, inch vuông;

$\rho$ - tỷ trọng, g/cm$^3$.

(1 mil = 0,001 inch = 0,0254 mm).

Ta cũng có thể gặp công thức sau:

$$\text{Độ thâm nhập} = \frac{87,6W}{\rho.S.T}, \text{ mm/năm} \qquad (1.3)$$

trong đó $S$ - diện tích mẫu bị ăn mòn, cm$^2$;

$W$, $\rho$, $T$ như trong công thức trên.

Ngoài ra ta cũng có thể tính tốc độ ăn mòn bằng mật độ dòng điện ăn mòn $i$ hoặc thể tích khí hydro thoát ra trong trường hợp quá trình catôt là khử ion $H^+$.

Độ bền với ăn mòn của kim loại được chia thành năm cấp tuỳ theo độ thâm nhập $P_{tn}$ (mm/năm):

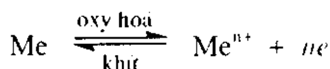
- Các kim loại có $P_{tn}$ < 0,02 mm/năm được coi là *siêu bền* với ăn mòn.
- Các kim loại có $P_{tn}$ từ 0,02 ÷ 0,1 mm/năm được xếp vào loại *cực bền*.
- Các kim loại có $P_{tn}$ = 0,1 ÷ 0,5 mm/năm được xem là *bền* với ăn mòn.
- Các kim loại có $P_{tn}$ = 0,5 ÷ 1 mm/năm được công nhận là *đạt yêu cầu*.
- Các kim loại có $P_{tn}$ = 1 ÷ 5 mm/năm được coi là *kém bền* với ăn mòn.

Những kim loại có $P_{tn}$ > 5 mm/năm không được xem là có khả năng chống ăn mòn.

## 1.5. ĐIỆN THẾ ĐIỆN CỰC

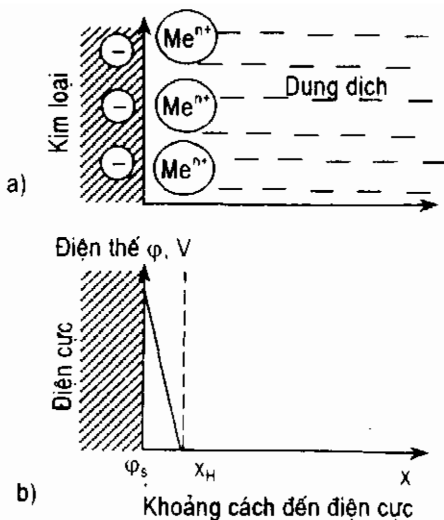
### 1.5.1. Sự hình thành lớp kép và điện thế điện cực

Khi một kim loại đồng nhất Me được nhúng trong một dung dịch chất điện giải chứa ion $Me^{n+}$ của nó (ví dụ, kim loại đồng nhúng trong dung dịch $CuSO_4$) thì giữa kim loại và dung dịch có cân bằng sau.



$$Me \underset{\text{khử}}{\overset{\text{oxy hoá}}{\rightleftharpoons}} Me^{n+} + ne$$

Ion kim loại $Me^{n+}$ tích điện dương đi vào trong dung dịch, còn trên bề mặt kim loại sẽ tích tụ điện tử $e$ mang điện tích âm. Chúng tạo thành hai lớp điện tích trái dấu, ta gọi là lớp điện tích kép (hình 1.3). Cấu trúc lớp kép gồm hai lớp dày đặc như trên gọi là sơ đồ Helmholtz. $x_H$ là khoảng cách gần điện cực nhất mà ion có thể tiến đến. $x_H$ chính là bán kính của ion.




***Hình 1.3:***

a) cấu trúc lớp kép kiểu Helmholtz;

b) phân bố điện thế theo khoảng cách *x* đến điện cực

Tuy nhiên trong thực tế thì các ion kim loại có chuyển động nhiệt và các ion cùng dấu sẽ đẩy nhau nên lớp kép không dày đặc như trên mà có cấu tạo khuếch tán (hình 1.4).

Cấu trúc lớp kép này gọi là sơ đồ Goui - Chapman. Trong sơ đồ này phân bố ion theo khoảng cách đến điện cực tuân theo định luật phân bố Boltzmann:

$$n_i = n_i^0 \exp\left[\frac{-z_i.e.\varphi_\lambda}{k_B.T}\right] \qquad (1.4)$$

trong đó

$\varphi_\lambda = \varphi - \varphi_s$;

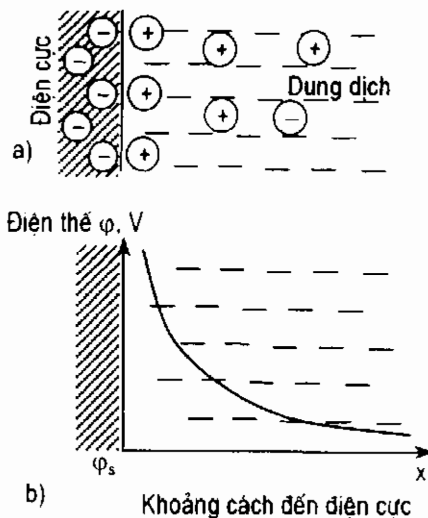
$n_i$, $n_i^0$ - số ion (nồng độ) trong lớp kép và trong dung dịch;

$z_i$ - hoá trị của ion $i$ (cation có dấu +, anion có dấu −);

$k_B$ - hằng số Boltzmann

$k_B = 1{,}38066 \times 10^{-23}$ J.K$^{-1}$;

$\varphi_s$ - điện thế trong dung dịch cách xa điện cực vô cùng. Thừa nhận $\varphi_s = 0$.




***Hình 1.4:***

a) sơ đồ Goui - Chapman;

b) phân bố điện thế theo khoảng cách *x* đến điện cực

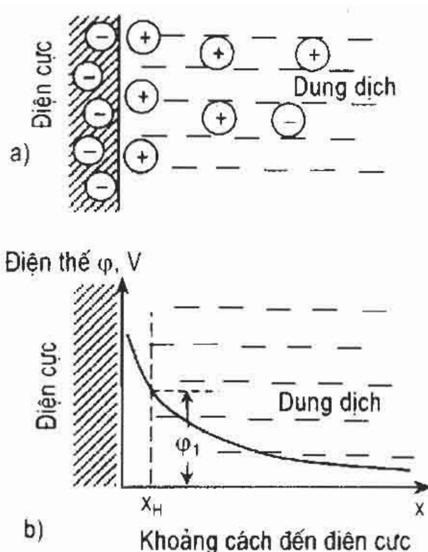
Chúng t  lưu ý rằng trong phần lớp kép về phía dung dịch không phải chỉ gồm có nh ng ion trái dấu với điện tích điện c c mà còn có các ion cùng dấu (hình  .4a).

Tuy  hiên theo Stern thì phần lớp kép chứa  lung dịch lại gồm hai lớp:

- l. p dày đặc kiểu Helmholtz (hình 1.  a).

- ớp khuếch tán kiểu Gouі - Chapm  n.

C  ng theo Stern thì phía trong lớp dày đ c có thể còn có các ion hoặc phân  ử bị hấp phụ lên bề mặt điện cực nữa.  au mẫu Stern còn có nhiều mẫu lớp  ép khác nhưng chúng tôi không trìn  bày ở đây.




***Hình 1.5:***

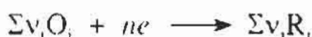
a) sơ đồ Stern;

b) phân bố điện thế theo khoảng cách *x* đến điện cực

(Ta cũng cần biết rằng sự hình thành lớp kép có thể xảy ra khi nhúng kim lo  vào một dung dịch điện giải bất kỳ).

Do có sự hình thành lớp kép nên khi có cân bằng thì giữa điện cực và dung d  h chứa ion $Me^{n+}$ của nó có bước nhảy điện thế gọi là điện thế điện cực cân b  ng $\varphi_{cb}$. Giá trị của $\varphi_{cb}$ có thể tính theo công thức Nernst.

Giả sử ta có phản ứng khử:



$$\Sigma\nu_i O_i + ne \longrightarrow \Sigma\nu_i R_i$$

.hì:

$$\varphi_{cb} = \varphi^{0} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{\pi.a_{O_i}^{\nu_i}}{\pi.a_{R_i}^{\nu_i}} \qquad (1.5)$$

trong đó $\varphi^{0}$ - điện thế điện cực tiêu chuẩn khi hoạt độ của các phân tử bằng 1;

*R* - hằng số khí lý tưởng, *R* = 8,31 J/mol.K;

*T* - nhiệt độ tuyệt đối;

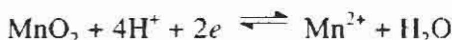
π biểu thị tích các nồng độ;

$a_{O_i}$, $a_{R_i}$ - hoạt độ của chất phản ứng dạng $O_i$ và $R_i$;

$n$ - số điện tử trao đổi;

$F$ = 96500 C.

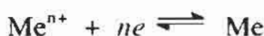
Ví dụ, ta có phản ứng:



$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + H_2O$$

thì: $$\varphi_{cb} = \varphi^0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{MnO_2}.a^4_{H^+}}{a^2_{H_2O}.a_{Mn^{2+}}}$$

Còn khi có phản ứng:



$$Me^{n+} + ne \rightleftharpoons Me$$

thì: $$\varphi_{cb} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}}$$

Vì coi $a_{Me}$ bằng 1, nên:

$$\varphi_{cb} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF}\ln a_{Me^{n+}}$$

Công thức này rất hay dùng để tính điện thế cân bằng của điện cực kim loại nhúng trong dung dịch.

Trong thực tế ta không thể đo được trực tiếp giá trị tuyệt đối của điện thế điện cực cân bằng giữa kim loại và dung dịch chứa muối của chúng.

Người ta thường đo điện thế điện cực bằng một pin điện hoá gồm hai nửa pin:

- Một nửa pin là điện cực kim loại cần đo điện thế.

- Nửa pin còn lại là điện cực so sánh có điện thế được qui ước là bằng 0.

Hình 1.6 trình bày sơ đồ pin điện hoá gồm:

- Điện cực kim loại Me cần đo điện thế nhúng dung dịch có hoạt độ ion $Me^{n+}$ là $a_{Me^{n+}} = 1$.

- Điện cực so sánh là điện cực hydro gồm, một thanh Pt nhúng trong dung dịch có $a_{H^+} = 1$ tiếp xúc với bầu khí $H_2$ (sục qua dung dịch) có áp suất $p_{H_2} = 1$ atm.

Sức điện động của pin trên là $E^0$:

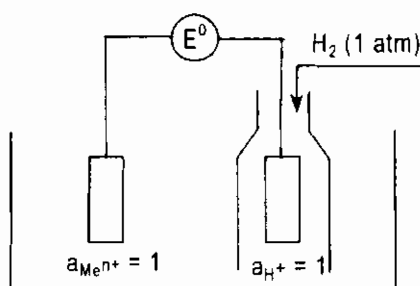
$$E^0 = \varphi^0_{Me^{n+}/Me} - \varphi^0_{2H^+/H_2}$$

$\varphi^0_{Me^{n+}/Me}$ - điện thế điện cực tiêu chuẩn (vì $a_{Me^{n+}} = 1$) của điện cực cần đo trong thang đo tuyệt đối;

$\varphi^0_{2H^+/H_2}$ - điện thế điện cực tiêu chuẩn (vì $a_{H^+} = 1$, $p_{H_2} = 1$ at) của điện cực so sánh hydro, được qui ước bằng 0.

$$E^0 = \varphi^0_{Me^{n+}/Me} - 0 = E^0_{Me^{n+}/Me}$$

là điện thế điện cực tiêu chuẩn của kim loại cần đo so với điện cực tiêu chuẩn hydro.




*Hình 1.6. Sơ đồ pin điện hoá*

Bảng 1.1 cho biết điện thế điện cực tiêu chuẩn của một số phản ứng điện hoá trong thang hydro.

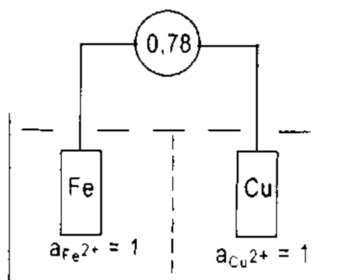
*Bảng 1.1. Điện thế điện cực tiêu chuẩn ở 25°C*

| Phản ứng điện cực | Điện thế điện cực tiêu chuẩn trong thang hydro, V |
|---|---|
| $Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$ | 1,5 |
| $O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$ (pH = 0) | 1,23 |
| $O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$ (pH = 7) | 0,82 |
| (pH = 14) | 0,401 |
| $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$ | 0,34 |
| $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ (pH = 0) | 0 |
| $Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$ | –0,13 |
| $Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$ | –0,14 |
| $Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$ | –0,25 |
| $Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$ | –0,4 |
| $Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$ | –0,44 |
| $Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$ | –0,74 |
| $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$ | –0,76 |
| $Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$ | –1,18 |
| $Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$ | –1,67 |
| $Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$ | –2,34 |
| $Na^{2+} + e \rightleftharpoons Na$ | –2,71 |
| $K^+ + e \rightleftharpoons K$ | –2,92 |
| $Li^+ + e \rightleftharpoons Li$ | –3,02 |

Điện thế điện cực cho phép ta đánh giá khả năng bị ăn mòn của kim loại. Ví dụ, có một pin điện hoá gồm hai nửa pin (hình 1.7):

- Nửa pin thứ nhất gồm một điện cực sắt (Fe) nhúng trong dung dịch chứa ion $Fe^{2+}$ có hoạt độ $a_{Fe^{2+}} = 1$.

- Nửa pin thứ hai là điện cực bằng đồng (Cu) nhúng trong dung dịch chứa ion $Cu^{2+}$ có hoạt độ $a_{Cu^{2+}} = 1$.




***Hình 1.7. Pin sắt - đồng***

Sức điện động của pin đó là:

$$E^0 = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Fe^{2+}/Fe}$$

Tra bảng 1.1 ta có:

$$E^0 = 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ V}$$

Nối hai nửa pin đó thì có dòng điện chạy trong mạch: điện tử đi từ điện cực sắt sang điện cực đồng nghĩa là đi từ điện cực có điện thế âm hơn (anôt) đến điện cực có điện thế dương hơn (catôt).

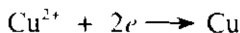
Trong trường hợp này trên điện cực sắt sẽ có phản ứng anôt:



$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$$

Sắt bị hoà tan.

Còn trên cực đồng sẽ có phản ứng catôt:

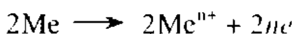


$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$$

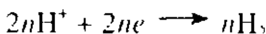
Trên cực đồng sẽ có thêm một lớp kết tủa đồng.

Như vậy kim loại có điện thế âm hơn sẽ bị hoà tan.

Tương tự như trên ta có thể nói rằng tất cả các kim loại có điện thế điện cực tiêu chuẩn âm hơn của điện cực hydro sẽ bị ăn mòn trong dung dịch axit không chứa oxy hoà tan, đồng thời với sự thoát khí hydro. Các phản ứng điện cực:



$$2Me \longrightarrow 2Me^{n+} + 2ne$$

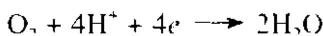


$$2nH^+ + 2ne \longrightarrow nH_2$$

Ví dụ, $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ V; $E^0_{2H^+/H_2} = 0$. Vậy trong môi trường axit không chứa oxy, sắt sẽ bị ăn mòn.

Ngược lại điện thế điện cực tiêu chuẩn của đồng là $E^{0}_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34$ V dương hơn của hydro nên đồng không bị ăn mòn trong dung dịch axit không có oxy hoà tan.

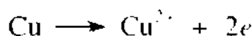
Nếu trong dung dịch axit có chứa oxy hoà tan thì phản ứng catôt sẽ là:



$$O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$$

Tra bảng 1.1 ta thấy khi pH = 0 thì phản ứng này có điện thế điện cực tiêu chuẩn là +1,23 V dương hơn điện thế điện cực tiêu chuẩn của đồng là +0,34 V.

Vậy đồng sẽ bị ăn mòn trong dung dịch axit chứa oxy:



$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e$$

Tuy nhiên cần lưu ý rằng hoạt độ của các ion trong dung dịch thường khác với 1 ($a_{Me^{n+}}, a_{H^+} ... \neq 1$), nên muốn biết kim loại có bị ăn mòn hay không ta phải tính điện thế cân bằng của nó theo phương trình Nernst sau đó so sánh với điện thế cân bằng của phản ứng khử phân cực catôt.

Ví dụ, thép (Fe) nhúng trong nước biển.

Nếu hoạt độ của sắt trong nước biển $a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}$ mol/l thì coi như thép bị ăn mòn.

Điện thế điện cực cân bằng $E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe}$ trong thang hydro tính bằng công thức Nernst ở 25°C:

$$E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44 + \frac{0,058}{2}\lg 10^{-6} = -0,62 \text{ V}$$

Giả sử nước biển trung tính $a_{OH^-} = a_{H^+} = 10^{-7}$

$$E^{cb}_{2H^+/H_2} = 0 + 0,058\lg 10^{-7} = -0,406 \text{ V}$$

$$E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe} < E^{cb}_{2H^+/H_2}$$

Thép bị ăn mòn.

### 1.5.2. Điện cực so sánh

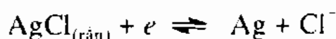
Như đã trình bày ở trên, để đo điện thế điện cực phải dùng điện cực so sánh. Dưới đây là một số điện cực so sánh thông dụng.

#### *1.5.2.1. Điện cực so sánh bạc clorua*

Điện cực này gồm một dây bạc phủ AgCl nhúng trong dung dịch KCl

(hình 1.8).

Phản ứng trên điện cực:



$$AgCl_{(rắn)} + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$$

Điện thế điện cực bạc clorua:

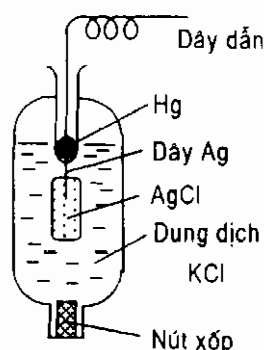
$$E_{AgCl} = E^o_{AgCl} - \frac{RT}{F}\ln(a_{Cl^-})$$

Tại 25°C:

$$E_{AgCl} = 0,222 - 0,059\lg a_{Cl^-} \quad (1.6)$$

Nếu dùng KCl bão hoà thì:

$$E_{AgCl} = 0,195 \text{ V}$$




*Hình 1.8. Điện cực so sánh bạc clorua*

### *1.5.2.2. Điện cực calomel*

Gồm Hg tiếp xúc với $Hg_2Cl_2$ (calomel)

Phản ứng của nửa pin:



$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$$

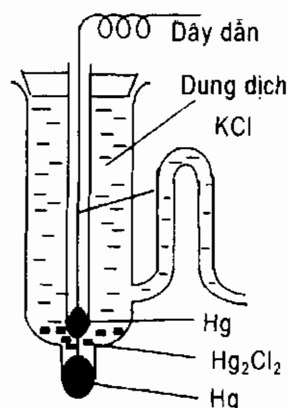
Điện thế điện cực calomel:

$$E_{cal} = E^o_{cal} - \frac{RT}{F}\ln(a_{Cl^-})$$

$$= 0,268 - 0,059\lg a_{Cl^-} \quad (1.7)$$

Với dung dịch KCl bão hoà tại 25°C thì

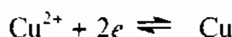
$$E_{cal} = 0,241 \text{ V}.$$




**Hình 1.9.** Điện cực so sánh calomel

### *1.5.2.3. Điện cực đồng sunfat*

Phản ứng nửa pin:



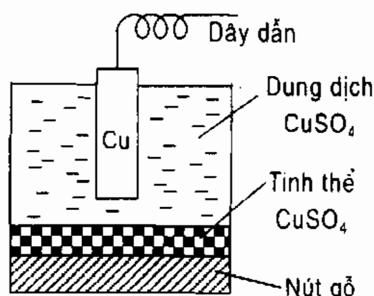
$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$$

Điện thế điện cực:

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 + 0,0295\lg a_{Cu^{2+}} \quad (1.8)$$

Với dung dịch đồng sunfat bão hoà:

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,318 \text{ V}$$




*Hình 1.10. Điện cực so sánh đồng sunfat*

## 1.6. GIẢN ĐỒ ĐIỆN THẾ – pH CỦA POURBAIX

Giản đồ Pourbaix biểu diễn sự phụ thuộc điện thế cân bằng của các phản ứng trên điện cực vào pH của dung dịch.

Giản đồ này có nhiều ứng dụng trong điện hoá, đặc biệt là trong ăn mòn kim loại.

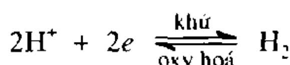
Nhờ giản đồ Pourbaix ta sẽ biết những phản ứng nào xảy ra, sản phẩm phản ứng nào sẽ tồn tại khi đạt tới cân bằng. Tuy nhiên giản đồ Pourbaix không cho biết tốc độ ăn mòn mà chỉ vạch ra khả năng kim loại bền hoặc không bền với ăn mòn về phương diện nhiệt động.

### 1.6.1. Giản đồ Pourbaix của nước và oxy hoà tan

Trong quá trình ăn mòn kim loại, $H^+$ và $O_2$ thường tham gia vào phản ứng catôt. Cho nên ta phải xét sự cân bằng của những phần tử này trong dung dịch.

#### *1.6.1.1. Sự cân bằng giữa khí $H_2$ và ion $H^+$*

– Trong môi trường axit có phản ứng:

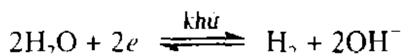


$$2H^+ + 2e \underset{\text{oxy hoá}}{\overset{\text{khử}}{\rightleftharpoons}} H_2$$

Ở điện thế dương hơn điện thế cân bằng $E^{cb}_{2H^+/H_2}$ thì $H_2$ bị oxy hoá thành $2H^+$, chiều phản ứng đi từ phải qua trái.

Ở điện thế âm hơn điện thế cân bằng $E^{cb}_{2H^+/H_2}$ thì ion $H^+$ bị khử thành $H_2$, chiều phản ứng đi từ trái qua phải.

– Trong môi trường trung tính và kiềm (pH ≥ 7) thì chất bị khử là $H_2O$ (không phải ion $H^+$ như trong môi trường axit):



$$2H_2O + 2e \overset{\text{khử}}{\rightleftharpoons} H_2 + 2OH^-$$

Điện thế điện cực cân bằng của các phản ứng trên:

$$E^{cb}_{2H^+/H_2} = E^{o}_{2H^+/H_2} - 0{,}059\text{pH} - 0{,}030\,\lg p_{H_2} \qquad (1.9)$$

trong đó $p_{H_2}$ - áp suất khí $H_2$.

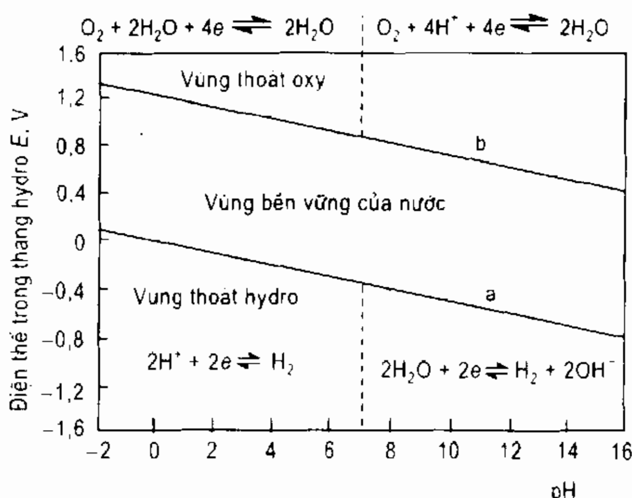
khi $p_{H_2}$ = 1 atm thì:

$$E^{cb}_{2H^+/H_2} = E^{o}_{2H^+/H_2} - 0{,}059\text{pH}$$

Phương trình này được biểu diễn bằng đường *a* trên hình 1.11.

Ở điện thế âm hơn đường *a* nước bị phân huỷ thành hydro:

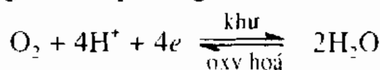
Nước không bền về nhiệt động.




***Hình 1.11. Giản đồ điện thế – pH về điều kiện bền vững của $H_2O$ và các sản phẩm phân huỷ của nó ($O_2$, $H_2$)***

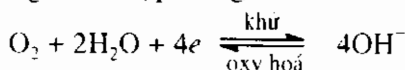
### 1.6.1.2. Sự cân bằng giữa oxy và nước

– Trong môi trường axit có phương trình:



$$O_2 + 4H^+ + 4e \underset{\text{oxy hoá}}{\overset{\text{khử}}{\rightleftharpoons}} 2H_2O$$

– Trong môi trường kiềm có phương trình:



$$O_2 + 2H_2O + 4e \underset{\text{oxy hoá}}{\overset{\text{khử}}{\rightleftharpoons}} 4OH^-$$

Ở điện thế âm hơn điện thế cân bằng $E_{O_2}^{cb}$ thì oxy bị khử.

Điện thế cân bằng của hai phản ứng trên tính theo phương trình:

$$E_{O_2}^{cb} = 1,23 - 0,059\text{pH} + 0,015 \lg p_{O_2} \qquad (1.10)$$

Khi áp suất của oxy $p_{O_2}$ = 1 atm thì:

$$E_{O_2}^{cb} = 1,23 - 0,059\text{pH}$$

Phương trình này được biểu diễn bằng đường *b* trên hình 1.11.

Tại các điện thế dương hơn $E^{cb}_{O_2}$ nước đều bị oxy hoá thành $O_2$ ở tất cả giá trị pH: nước không bền.

Trong vùng kẹp giữa hai đường *a* và *b* nước bền.

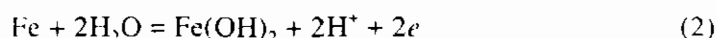
### 1.6.2. Giản đồ Pourbaix của sắt trong quá trình bị ăn mòn

Sắt có hoá trị 2 và 3 nên giản đồ Pourbaix khá phức tạp. Các phản ứng và các phương trình của điện thế điện cực cân bằng tương ứng được liệt kê như sau:



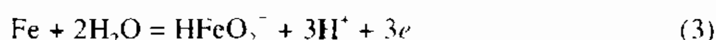
$$Fe = Fe^{2+} + 2e \qquad (1)$$

$$E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44 + 0,0295\lg a_{Fe^{2+}}$$



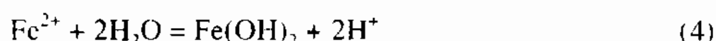
$$Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e \qquad (2)$$

$$E^{cb}_{Fe(OH)_2/Fe} = -0,047 - 0,059pH$$



$$Fe + 2H_2O = HFeO_2^- + 3H^+ + 3e \qquad (3)$$

$$E^{cb}_{HFeO_2^-/Fe} = 0,493 - 0,0886pH + 0,0295\lg a_{HFeO_2^-}$$



$$Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ \qquad (4)$$

$$pH = 6,65 - 0,5\lg a_{Fe^{2+}}$$



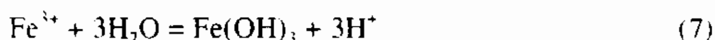
$$Fe(OH)_2 = HFeO_2^- + H^+ \qquad (5)$$

$$pH = 18,30 + \lg a_{HFeO_2^-}$$



$$Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + e \qquad (6)$$

$$E^{cb}_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}} = 1,057 - 0,1773pH - 0,059\lg a_{Fe^{2+}}$$



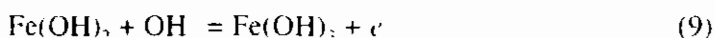
$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ \qquad (7)$$

$$pH = 1,613 - \frac{1}{3}\lg a_{Fe^{3+}}$$



$$2HFeO_2^- = Fe(OH)_3 + 2e \qquad (8)$$

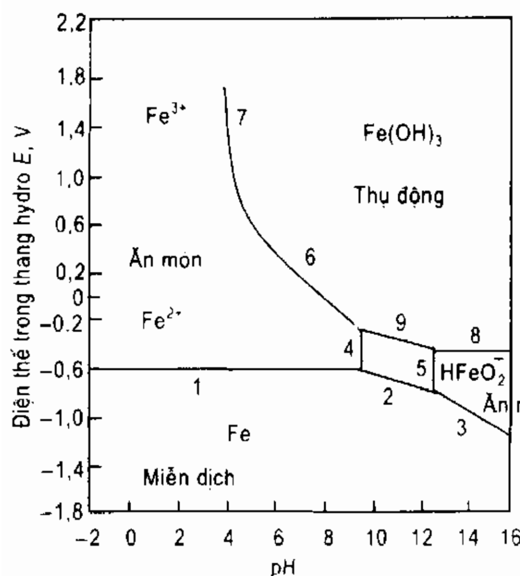
$$E^{cb}_{Fe(OH)_3/HFeO_2^-} = -0,810 - 0,059\lg a_{HFeO_2^-}$$



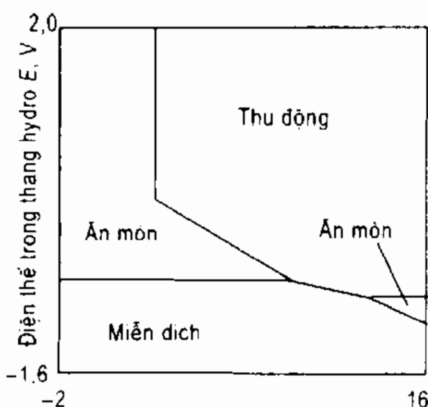
$$Fe(OH)_2 + OH^- = Fe(OH)_3 + e \qquad (9)$$

$$E^{cb}_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = -0,27 - 0,059pH$$

Các phương trình Nernst của các phản ứng từ (1) đến (9) được vẽ trên đồ thị (hình 1.12) ứng với nồng độ $10^{-6}$ M.




*Hình 1.12. Giản đồ Pourbaix của sắt*




*Hình 1.13. Giản đồ Pourbaix giản đơn của sắt*

Hai giản đồ Pourbaix ở trên đã chỉ rõ những khu vực điện thế, tại đó sắt không bị ăn mòn ở các pH khác nhau,

Tại các khu vực "miễn dịch" và "thụ động" sắt không bị ăn mòn. Cho nên muốn bảo vệ thép ta phải tìm cách chuyển dịch điện thế điện cực của thép đến các khu vực miễn dịch và thụ động. Đó là nguyên tắc của phương pháp bảo vệ catôt và anôt tương ứng, ta sẽ làm quen trong các chương sau.

### 1.6.3. Giản đồ Pourbaix của kẽm

Các phản ứng và điện thế điện cực cân bằng của quá trình ăn mòn kẽm như sau:

Ở pH nhỏ chỉ có một phản ứng duy nhất có ý nghĩa:

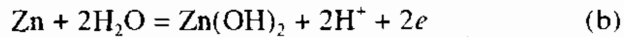


$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e \qquad (a)$$

$$E^{cb}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 + \frac{0,059}{2}\lg[Zn^{2+}]$$

$$= -0,76 + \frac{0,059}{2}\lg 10^{-6} = -0,937 \text{ V}$$

Đường biểu diễn của nó là đường *a*. Khi dung dịch trở nên kiềm hơn thì phản ứng sau sẽ là chủ yếu:



$$Zn + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2e \qquad \text{(b)}$$

$$E^{cb}_{Zn(OH)_2/Zn} = E^0 + 0{,}0295\,\lg\frac{[Zn(OH)_2][H^+]^2}{[H_2O]^2[Zn]}$$

$$= E^0 + 0{,}0295\lg[H^+]^2$$

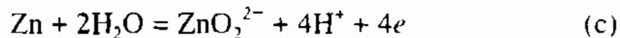
$E^0$ là điện thế điện cực thuận nghịch cho cặp $Zn(OH)_2/Zn$. $E^0 = -0{,}439$ V.

$E^{cb}_{Zn(OH)_2/Zn} = -0{,}539 - 0{,}059pH$ biểu diễn bằng đương *b*. Hai đường *a* và *b* sẽ cắt nhau tại:

$$-0{,}937 = -0{,}439 - 0{,}059pH$$

$$pH = \frac{-0{,}937 + 0{,}439}{-0{,}059} = 8{,}44$$

Ở pH cao có sự tạo thành ion zincat tan:



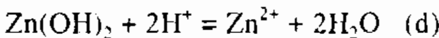
$$Zn + 2H_2O = ZnO_2^{\,2-} + 4H^+ + 4e \qquad \text{(c)}$$

$$E^{cb}_{ZnO_2^{2-}/Zn} = E^0_{ZnO_2^-} + 0{,}0295\,\lg\frac{[ZnO_2^{2-}][H^+]^4}{[Zn][H_2O]^2}$$

$$= E^0_{ZnO_2^-} + 0{,}0295 \times \lg[ZnO_2^{\,2-}] + 0{,}1180.\lg H^+$$

$$= E^0_{ZnO_2^-} + 0{,}0295\times \lg[ZnO_2^{\,2-}] - 0{,}118pH$$ biểu diễn bằng đường *c*.

Kẽm hydroxyt có thể bị axit hoà tan:



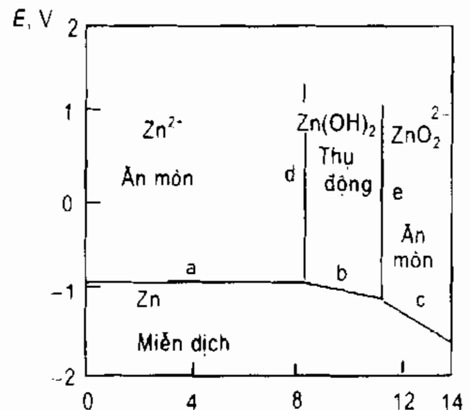
$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{2+} + 2H_2O \quad \text{(d)}$$

Hằng số cân bằng *K* của phản ứng trên:

$$K = \frac{[Zn^{2+}][H_2O]^2}{[Zn(OH)_2][H^+]^2}$$

$$\lg K = \lg[Zn^{2+}] + 2pH$$

Đo bằng phương pháp hoá học được $K = 7{,}58.10^{10}$ và thay $[Zn^{2+}] = 10^{-6}$ M ta có:

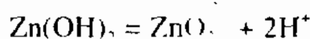



***Hình 1.14. Giản đồ E – pH của kẽm trong nước***

$$10,88 = -6 + 2pH$$

pH = 8,44 biểu diễn bằng đường thẳng góc *d*.

Tiếp tục tăng pH thì $Zn(OH)_2$ bị hoà tan thành $ZnO_2^{2-}$



$$Zn(OH)_2 = ZnO_2^{2-} + 2H^+$$

Phản ứng này xảy ra ở pH = 10,88 đó chính là đường thẳng góc *e*

### 1.6.4. Giản đồ Pourbaix của niken

Các phản ứng và các phương trình xảy ra trên điện cực Ni như sau.

#### *1.6.4.1. Hệ thống $Ni^{2+}/Ni$:*



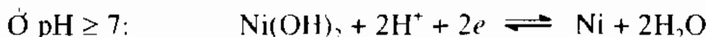
Ở pH ≤ 7: $Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$

$$E^{cb}_{Ni^{2+}/Ni} = E^{0}_{Ni^{2+}/Ni} + 0,03.\lg[Ni^{2+}]$$

Với $[Ni^{2+}] = 10^{-2}$ M, ta có:

$$E^{cb}_{Ni^{2+}/Ni} = E^{0}_{Ni^{2+}/Ni} + 0,03(-2) = -0,3\ V$$

và biểu thị bằng đường *1* trên hình 1.15.



Ở pH ≥ 7: $Ni(OH)_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Ni + 2H_2O$

$$E^{cb}_{Ni(OH)_2/Ni} = E^{0}_{Ni(OH)_2/Ni} + 0,03.\lg[H^+]^2$$

$$= E^{0}_{Ni(OH)_2/Ni} - 0,06pH$$

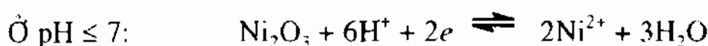
Để tính $E^{0}_{Ni(OH)_2}$ ta cho $E^{cb}_{Ni(OH)_2/Ni} = E^{cb}_{Ni^{2+}/Ni}$ tại pH = 7, tức là:

$$E^{0}_{Ni(OH)_2/Ni} - 0,06pH = -0,3$$

$$E^{0}_{Ni(OH)_2/Ni} = -0,3 + 0,06 \times 7 = 0,12\ V$$

Vậy $E^{cb}_{Ni(OH)_2/Ni} = -0,12 - 0,06pH$ và được biểu thị bằng đường *2* trên hình 1.15.

#### *1.6.4.2. Hệ thống $Ni^{3+}/Ni^{2+}$*



Ở pH ≤ 7: $Ni_2O_3 + 6H^+ + 2e \rightleftharpoons 2Ni^{2+} + 3H_2O$

$$E^{cb}_{Ni_2O_3/Ni^{2+}} = E^{0}_{Ni_2O_3/Ni^{2+}} + \frac{0,06}{2}\lg\frac{[H^+]^6}{[Ni^{2+}]^2}$$

Với $E^{0}_{Ni_2O_3/Ni^{2+}}$ = 1,74 V và $Ni^{2+} = 10^{-2}$ M, ta có:

$$E^{cb}_{Ni_2O_3/Ni^{2+}} = 1,86 - 0,18pH$$

Phương trình này được thể hiện bằng đường thẳng *3* trên hình 1.15.

Ở pH ≥ 7: $Ni_2O_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + H_2O$

$$E^{cb}_{Ni_2O_3/Ni(OH)_2} = E^{0}_{Ni_2O_3/Ni(OH)_2} + \frac{0,06}{4}\lg[H^+]^4$$

Ở pH = 7: $E^{cb}_{Ni_2O_3/Ni(OH)_2} = E^{cb}_{Ni_2O_3/Ni^{2+}}$

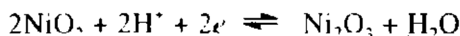
$$E^{0}_{Ni_2O_3/Ni^{2+}} + \frac{0,06}{4}\lg[H^+]^4 = 1,86 - 0,18pH$$

$$E^{0}_{Ni_2O_3/Ni^{2+}} - 0,06 \times 7 = 1,86 - 0,18 \times 7$$

$$E^{0}_{Ni_2O_3/Ni^{2+}} = 1,02 \text{ V}$$

Vậy $E^{cb}_{Ni_2O_3/Ni(OH)_2}$ = 1,02 – 0,06pH và được thể hiện bằng đường *4* trên hình 1.15.

### 1.6.4.3. Hệ thống $Ni^{4+}/Ni^{3+}$



$$2NiO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Ni_2O_3 + H_2O$$

$$E^{cb}_{NiO_2/Ni_2O_3} = E^{0}_{NiO_2/Ni_2O_3} + \frac{0,06}{2}\lg[H^+]^2$$

= 1,43 – 0,06pH và được thể hiện bằng đường *5* trên hình 1.15.

### 1.6.4.4. Sự chuyển hoá của $Ni_2O_3$

Hai đường *3* và *5* trên hình 1.15 cắt nhau ở $pH_d$ sao cho:

$$1,86 - (0,18.pH_d) = 1,43 - (0,06.pH_d)$$

$$pH_d = 3,58$$

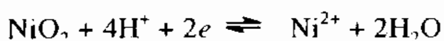
Ở pH < 3,58: $E^{cb}_{Ni_2O_3/Ni^{2+}} > E^{cb}_{NiO_2/Ni_2O_3}$

sẽ chuyển hoá theo phản ứng:

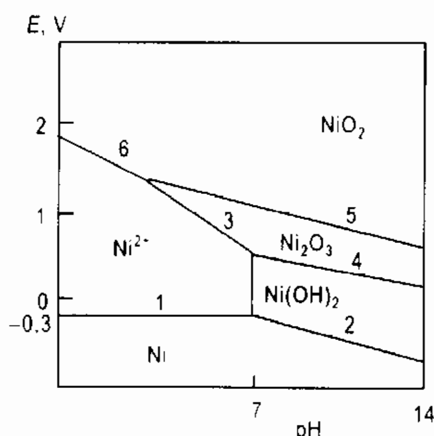


$$Ni_2O_3 + 2H^+ \rightleftarrows Ni^{2+} + NiO_2 + H_2O$$

Chỉ có các phần tử $Ni^{2+}$ và $NiO_2$ là tồn tại ở pH > 3,58. Chúng tham gia vào cân bằng:



$$NiO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2H_2O$$




*Hình 1.15. Giản đồ E – pH của niken*

$$E^{ch}_{NiO_2/Ni^{2+}} = E^{0}_{NiO_2/Ni^{2+}} + 0,03\lg\frac{[H^+]^4}{[Ni^{2+}]}$$

Ở pH = 3,58 thì điện thế của các cặp $NiO_2/Ni_2O_3$ và $NiO_2/Ni^{2+}$ bằng nhau nên:

$$1,43 - (0,06 \times 3,58) =$$
$$= E^{0}_{NiO_2/Ni^{2+}} + 0,06 - (0,12 \times 3,58)$$

Suy ra $E^{0}_{NiO_2/Ni^{2+}} = 1,58$.

Vậy $E^{ch}_{NiO_2/Ni^{2+}} = 1,64 - 0,12pH$ và được thể hiện bằng đường *6* trên hình 1.15.

### 1.6.5. Giản đồ E – pH của nhôm

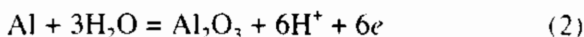
Các phản ứng sau đây sẽ xảy ra và các phương trình cho $E_{ch}$ và pH kèm theo:



$$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e \qquad (1)$$

$$E^{ch}_{Al^{3+}/Al} = -1,66 + \frac{0,059}{3}\lg[Al^{3+}]$$

Khi $[Al^{3+}] = 10^{-6}$ M thì $E^{ch}_{Al^{3+}/Al} = -1,78$ V tại mọi pH, tương ứng với đường *1* trên hình 1.16.

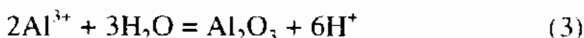


$$Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 6H^+ + 6e \qquad (2)$$

$$E^{ch}_{Al_2O_3/Al} = 1,55 - 0,059pH$$

trong đó $1,55 = E^{0}_{Al_2O_3/Al}$ biểu thị bằng đường *2* trên hình 1.16.

Đường *1* và *2* cắt nhau tại pH mà lớn hơn pH đó $Al^{3+}$ phản ứng với nước:



$$2Al^{3+} + 3H_2O = Al_2O_3 + 6H^+ \qquad (3)$$

Tương tự dưới pH đó $Al_2O_3$ hoà tan thành $Al^{3+}$.

Ta có thể tính pH, tại đó hai đường 1 và 2 gặp nhau như sau:

Biết hằng số cân bằng của phản ứng (3) ở trên là:

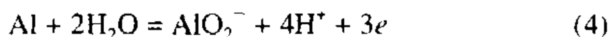
$$K = \frac{[H]^6}{[Al^{3+}]^2} = 10^{-11,4}$$

Với $[Al^{3+}] = 10^{-6}$ M

$$\lg K = 6\lg[H^+] - 2\lg[Al^{3+}] = -6pH - 2\lg[Al^{3+}]$$

$$pH = \frac{11,4}{6} + \frac{6}{3} = 3,9$$

Phương trình trên được biểu diễn bằng đường *3* trên hình 1.16.



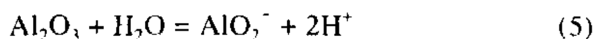
$$Al + 2H_2O = AlO_2^- + 4H^+ + 3e \qquad (4)$$

$$E^{cb}_{AlO_2^-/Al} = E^0_{AlO_2^-/Al} + \frac{0,059}{3}\lg[AlO_2^-] - \frac{4}{3} \times 0,059pH$$

$$= 1,262 + 0,0196\lg[AlO_2^-] - 0,079pH$$

Phương trình này được biểu thị bằng đường *4* trên hình 1.16.

Ở pH cao $Al_2O_3$ bị hoà tan thành anion aluminat $AlO_2^-$



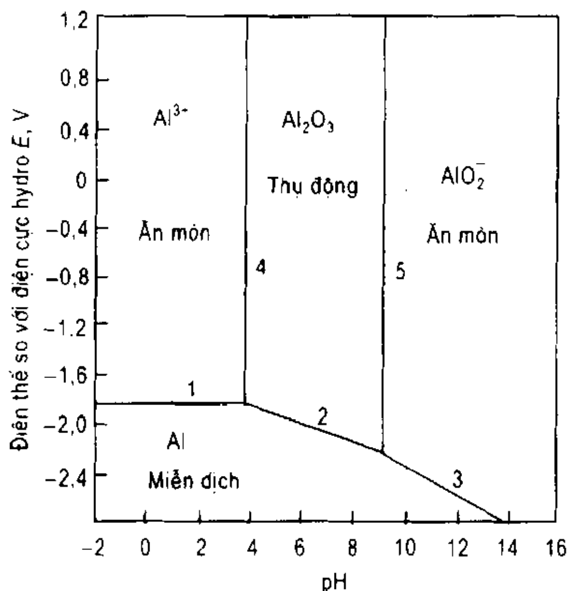
$$Al_2O_3 + H_2O = AlO_2^- + 2H^+ \qquad (5)$$

$$pH = 14,6 + \lg[AlO_2^-]$$

Khi $[AlO_2^-] = 10^{-6}$ M thì pH = 8,6 biểu thị bằng đường thẳng góc *5* trên hình 1.16, phân cách hai vùng:

pH < 8,6 $Al_2O_3$ bền

pH > 8,6 $AlO_2^-$ bền.




***Hình 1.16. Giản đồ E – pH của nhôm***

*Chương 2*

# ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH ĂN MÒN ĐIỆN HOÁ

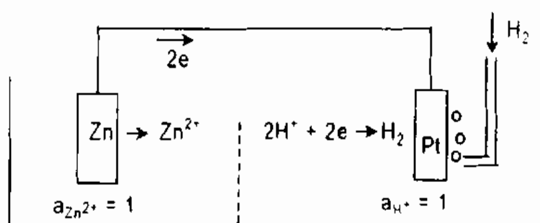
## 2.1. SỰ PHÂN CỰC

### 2.1.1. Sự phân cực và quá thế

Xét một bình điện hoá (hình 2.1) gồm:

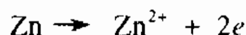
- Một điện cực bằng kẽm (Zn) nhúng trong dung dịch muối kẽm có hoạt độ $a_{Zn^{2+}} = 1$.

- Một điện cực bằng bạch kim (Pt) nhúng trong dung dịch axit có $a_{H^+} = 1$ (điện cực hydro).



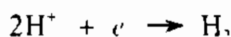

***Hình 2.1. Bình điện hoá kẽm - hydro***

Nối hai điện cực thì trên cực bên trái sẽ xảy ra sự oxy hoá kẽm:



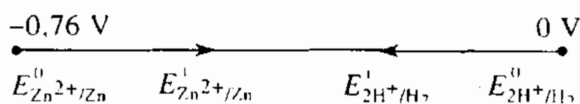
$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$

Còn trên cực bên phải (Pt) xảy ra quá trình khử hydro:



$$2H^+ + e \rightarrow H_2$$

Trên dây dẫn nối hai điện cực có một dòng điện chạy qua. Lúc này điện thế trên hai điện cực kẽm và hydro sẽ khác với giá trị điện thế điện cực tiêu chuẩn (vì $a_{H^+} = 1$ và $a_{Zn^{2+}} = 1$) ghi trong bảng 1.1, bởi vì hệ thống đã có dòng điện chạy qua, không còn ở trạng thái cân bằng nữa:



*Sự dịch chuyển điện thế điện cực khỏi giá trị cân bằng khi có dòng điện i đi qua gọi là sự phân cực* và mức độ của sự dịch chuyển đó gọi là quá thế η:

$$\eta = E_i - E^{ch} \qquad (2.1)$$

trong đó $E_i$ - điện thế điện cực khi có dòng đi qua, V;

$E^{ch}$ - điện thế điện cực ở trạng thái cân bằng, V.

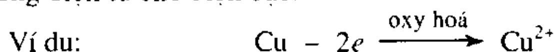
Giả sử khi nối mạch điện cực kẽm có điện thế $E_i^{Zn} = -0{,}621$ V thì ta tính được:

$$\eta = E_i^{Zn} - E^{ch}_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}621 - (-0{,}76) = 0{,}139 \text{ V}$$

Khi $E_i$ dương hơn $E^{ch}$ ta có phân cực anôt và quá thế anôt $\eta_a = 0$, phản ứng trên điện cực chủ yếu sẽ là *phản ứng oxy hoá*. Khi $E_i$ âm hơn $E^{ch}$ ta có phân cực catôt và quá thế catôt $\eta_c < 0$, phản ứng trên điện cực chủ yếu sẽ là *phản ứng khử*.

### 2.1.2. Quá trình anôt và catôt

*Quá trình anôt là quá trình oxy hoá điện hoá*, trong đó chất phản ứng nhường điện tử cho điện cực.



Ví dụ: $Cu - 2e \xrightarrow{\text{oxy hoá}} Cu^{2+}$

Phản ứng chỉ xảy ra theo chiều oxy hoá, nếu quá thế là dương tức là:

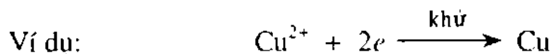
$$E_i^a - E_{ch}^a = \eta_a > 0$$

Điện cực trên đó xảy ra quá trình oxy hoá gọi là anôt.

Anôt là cực dương (+) trong quá trình điện phân.

Anôt là cực âm (−) trong các nguồn điện hoá học và trong pin ăn mòn.

*Quá trình catôt là quá trình khử điện hoá*, trong đó chất phản ứng nhận điện tử do điện cực nhường cho.



Ví dụ: $Cu^{2+} + 2e \xrightarrow{\text{khử}} Cu$

Phản ứng điện hoá chỉ xảy ra theo chiều khử, nếu quá thế là âm tức là có phân cực catôt

$$E_i^c - E_{ch}^c = \eta_a < 0$$

Điện cực trên đó xảy ra quá trình khử gọi là catôt.

Catôt là cực âm (−) trong quá trình điện phân.

Catôt là cực dương (+) trong nguồn điện hoá học và trong pin ăn mòn.

## 2.1.3. Tốc độ của phản ứng điện hoá

Tốc độ của phản ứng điện hoá tỷ lệ với lượng điện tử chuyển vận trên bề mặt điện cực tức là tỷ lệ với *mật độ dòng điện i*.

Mật độ dòng điện $i$ là cường độ dòng điện đi qua một đơn vị bề mặt điện cực.

$$i = \frac{\text{Cường độ dòng điện } I \text{ đi qua hệ thống điện hoá}}{\text{Diện tích bề mặt điện cực } S}$$

Thứ nguyên của $i$ là $A/m^2$; $A/dm^2$ ...

Mật độ dòng điện anôt $i_a$ tương ứng với quá trình oxy hoá, được qui ước là dương ($i_a > 0$).

Mật độ dòng điện catôt $i_c$ tương ứng với quá trình khử, được qui ước là âm ($i_c < 0$).

$$nF.v_{\text{oxy hoá}} = i_a = -nF.v_{\text{khử}} = -i_c = i$$

$v_{\text{oxy hoá}}$, $v_{\text{khử}}$ - tốc độ oxy hoá và khử.

Trong một phản ứng điện hoá, tỷ lệ giữa cường độ dòng điện và khối lượng $m$ của sản phẩm phản ứng tuân theo định luật Faraday:

$$m = \frac{ItA}{nF} = \frac{iSAt}{nF} \qquad (2.2)$$

trong đó $S$ - diện tích;

$A$ - trọng lượng nguyên tử;

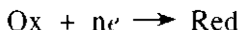
$t$ - thời gian, s;

$n$ - hoá trị của chất phản ứng;

$F$ - hằng số Faraday, $F = 96500$ C.

## 2.1.4. Nguyên nhân gây ra phân cực

Quá trình xảy ra trên điện cực là quá trình dị thể gồm một số giai đoạn nối tiếp. Xét phản ứng catôt của quá trình ăn mòn:

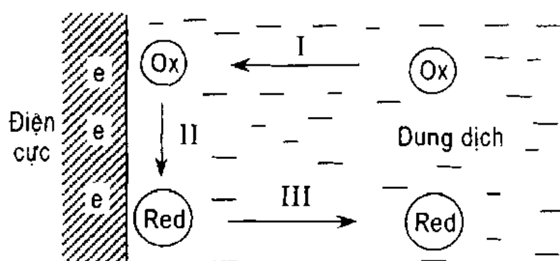


$$Ox + ne \longrightarrow Red$$

Ox - chất oxy hoá (có thể là $H^+$, $O_2$ ...);

Red - sản phẩm khử.

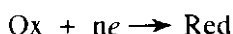
Phản ứng gồm những giai đoạn sau:




*Hình 2.2. Các giai đoạn của phản ứng*

- Giai đoạn I: Chất Ox khuếch tán từ dung dịch đến bề mặt điện cực do chênh lệch nồng độ.

- Giai đoạn II: Chất Ox ở sát bề mặt điện cực trao đổi điện tử với điện cực tạo thành chất Red (giai đoạn chuyển điện tích):



$$Ox + ne \rightarrow Red$$

- Giai đoạn III: Chất Red tích tụ ở bề mặt điện cực khuếch tán vào trong lòng dung dịch.

Như vậy phản ứng chuyển hoá Ox thành Red gồm nhiều giai đoạn nối tiếp và tốc độ của nó bị kìm hãm bởi tốc độ của giai đoạn chậm nhất.

Sự xuất hiện của phân cực cũng liên quan trực tiếp với giai đoạn chậm nhất.

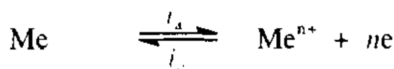
Phân cực gây nên bởi sự chậm trễ chuyển điện tích gọi là phân cực kích động hay là *phân cực điện hoá.*

Phân cực gây nên bởi sự chậm khuếch tán vật chất đến điện cực hoặc từ điện cực đi ra gọi là *phân cực nồng độ.*

### 2.1.5. Phân cực điện hoá

#### *2.1.5.1. Năng lượng hoạt hoá*

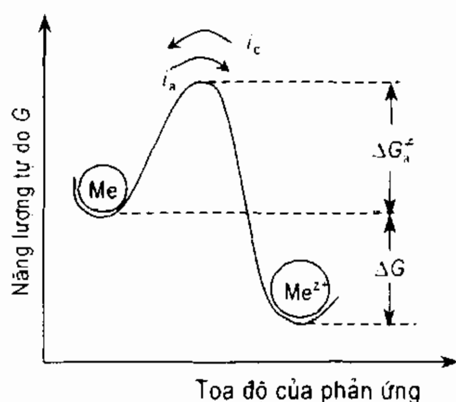
Nhúng một thanh kim loại Me vào trong dung dịch. Giả thiết kim loại Me có hoá trị *n* thì chúng ta có phản ứng sau khi nó bị ăn mòn:



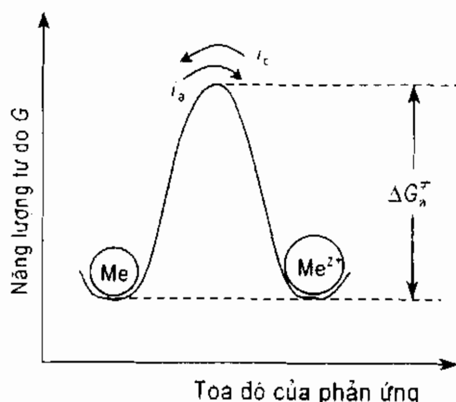
$$Me \underset{i_c}{\overset{i_a}{\rightleftharpoons}} Me^{n+} + ne$$

(tương đương với dạng Red) (tương đương với dạng Ox)

Ta có thể hình dung sơ đồ năng lượng của phản ứng trên như hình 2.3.




*Hình 2.3. Sơ đồ năng lượng của kim loại nhúng trong dung dịch chất điện giải*

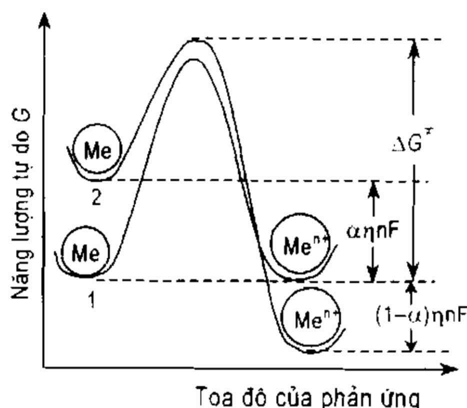



*Hình 2.4. Sơ đồ năng lượng của kim loại nhúng trong dung dịch khi có cân bằng*

Môi trường điện giải cung cấp cho kim loại Me năng lượng để vượt qua hàng rào năng lượng $\Delta G_a^{\neq}$ và tạo nên ion $Me^{n+}$. Kim loại Me bị ăn mòn, nồng độ của $Me^{n+}$ trong dung dịch tăng lên. Hàng rào năng lượng $\Delta G_a^{\neq}$ còn có tên là năng lượng hoạt hoá. Khi ion $Me^{n+}$ có mặt trong dung dịch thì nó có thể vượt qua hàng rào năng lượng $\Delta G + \Delta G_a^{\neq}$ để kết tủa lại thành kim loại Me. Nhưng phản ứng nghịch này có hàng rào năng lượng lớn hơn. Tuy nhiên khi nồng độ ion $Me^{n+}$ trong dung dịch càng tăng thì $\Delta G$ giảm dần và tiến tới không khi có cân bằng (hình 2.4).

Khi đạt tới trạng thái cân bằng thì $i_a = |i_c|$, dòng điện đo được sẽ là $i_{\text{đo được}} = i_a - i_c$ và thực tế không có dòng điện đi trong mạch. Thực ra vẫn có dòng điện đi qua nhưng chúng bằng nhau và ngược chiều nên không thể đo được. Dòng điện này gọi là dòng điện trao đổi hoặc mật độ dòng trao đổi $i_0$ (khi chia cho diện tích điện cực):

$$i_a = |i_c| = i_0 \qquad (2.3)$$



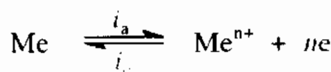

*Hình 2.5. Sơ đồ năng lượng của một anôt:*

1- trạng thái cân bằng;

2- áp đặt quá thế $\eta > 0$

### 2.1.5.2. Công thức Butler - Volmer

Áp dụng lý thuyết tốc độ tuyệt đối cho phản ứng hoà tan anôt của kim loại:



$$Me \underset{i_c}{\overset{i_a}{\rightleftharpoons}} Me^{n+} + ne$$

ta có:
$$\overleftarrow{i} = i_c = -nF\frac{kT}{h}e^{-\overleftarrow{\Delta G^{\neq}}/RT}\cdot C_{Me^{2+}}$$

$$\overrightarrow{i} = i_a = nF\frac{kT}{h}e^{-\overrightarrow{\Delta G^{\neq}}/RT}\cdot C_{Me}$$

trong đó $k$ - hằng số Boltzmann;

$h$ - hằng số Planck;

$C_{Me^{n+}}$, $C_{Me}$ - nồng độ ion $Me^{n+}$ và Me; $C_{Me}$ coi như bằng hằng số;

$\overrightarrow{\Delta G^{\neq}}$, $\overleftarrow{\Delta G^{\neq}}$ - năng lượng hoạt hoá của phản ứng anôt và catôt.

Tại cân bằng $\overrightarrow{i} = |\overleftarrow{i}| = i_0$ và $\overrightarrow{\Delta G^{\neq}} = \overleftarrow{\Delta G^{\neq}} = \Delta G^{\neq}$ (đường 1, hình 2.5).

Khi áp đặt một quá thế $\eta > 0$ thì thuận lợi cho phản ứng anôt, năng lượng hoạt hoá của nó giảm:

$$\overrightarrow{\Delta G^{\neq}} = \Delta G^{\neq} - \alpha nF\eta < \Delta G^{\neq}$$

$\alpha$ - hệ số chuyển điện tích của quá trình anôt.

Còn phản ứng catôt bị cản trở, năng lượng hoạt hoá của nó tăng:

$$\overleftarrow{\Delta G^{\neq}} = \Delta G^{\neq} + (1-\alpha)nF\eta$$

trong đó $(1-\alpha)$ là hệ số chuyển điện tích của quá trình catôt.

Vậy
$$i_a = K_1 e^{-\Delta G^{\neq}/RT} e^{\alpha nF\eta/RT}$$

$$K_1 = nF\frac{kT}{h}\cdot C_{Me}$$

$$i_c = -K_2 e^{-\Delta G^{\neq}/RT} e^{-(1-\alpha)nF\eta/RT}\cdot C_{Me^{n+}}$$

$$K_2 = nF\frac{kT}{h}$$

Tại điện thế cân bằng, $\eta = 0$ ta có:

$$i_0 = i_a = |i_c| = K_1 e^{-\Delta G^{\neq}/RT} = K_2 e^{-\Delta G^{\neq}/RT}\cdot C_{Me^{n+}}$$

Do đó:
$$i_c = -i_0 e^{-(1-\alpha)nF\eta/RT} \qquad (2.4)$$

$$i_a = i_0 e^{\alpha nF\eta/RT} \qquad (2.5)$$

Dòng điện tổng: $i = i_a + i_c$

$$i = i_0 ( e^{\alpha nF\eta/RT} - e^{-(1-\alpha)nF\eta/RT} ) \qquad (2.6)$$

Đây là công thức Butler - Volmer.

### *2.1.5.3. Đường cong phân cực*

Xét ba trường hợp sau:

a) Quá thế dương tương đối lớn

Quá trình anôt xảy ra là chủ yếu, quá trình catôt coi như bỏ qua ($i_c \approx 0$). Từ công thức Butler - Volmer ta có thể viết:

$$i = i_a = i_0 e^{\alpha nF\eta_a/RT}$$

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_a}{i_0} = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \lg \frac{i_a}{i_0} = \beta_a \lg \frac{i_a}{i_0}$$

trong đó $\beta_a = \dfrac{2,3RT}{\alpha nF}$.

b) Quá thế âm tương đối lớn về giá trị tuyệt đối

Quá trình catôt xảy ra là chủ yếu, quá trình anôt coi như không đáng kể ($i_a \approx 0$).

$$|i_c| = i_0 e^{-(1-\alpha)nF\eta_c/RT}$$

$$\eta_c = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{|i_c|}{i_0} = -\frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} \lg \frac{|i_c|}{i_0}$$

$$= -\beta_c \lg \frac{|i_c|}{i_0}$$

trong đó $\beta_c = \dfrac{2,3RT}{(1-\alpha)nF}$.

Khi $\alpha = 0,5$ thì $\beta_a = \beta_c = \beta$.

Tổng quát ta có thể viết:

$$\eta = \pm\beta \lg \frac{|i|}{i_0} \qquad (2.7)$$

Dấu + ứng với quá trình anôt.

Dấu – ứng với quá trình catôt.

$\pm\beta$ là độ dốc của đường thẳng Tafel biểu diễn quan hệ $\eta = f(\lg |i|)$.

c) Ở quá thế $|\eta|$ nhỏ

Từ phương trình Butler - Volmer ta có thể khai triển thành chuỗi:

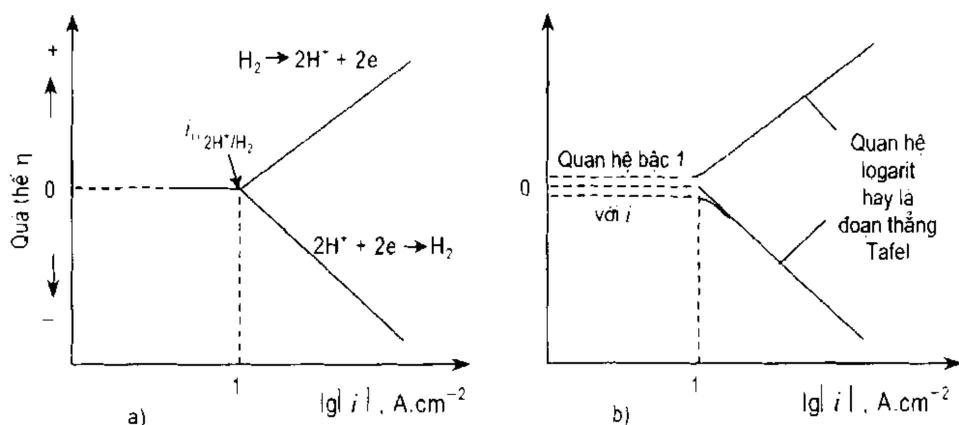
$$\eta = 1 + \frac{\alpha nF\eta}{RT} - \left[1 - \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right]$$

$$\eta = \frac{RT}{nF}\frac{i}{i_0} \qquad (2.8)$$

Tức là giữa quá thế và mật độ dòng điện có quan hệ đường thẳng (tất nhiên trong trường hợp $|\eta|$ nhỏ thì quan hệ giữa quá thế và $\lg i$ không phải là đường thẳng).

Như vậy đường biểu diễn quan hệ giữa quá thế (hay điện thế) vào $\lg|i|$ sẽ là đường thẳng khi $|\eta|$ lớn và là đường cong khi $|\eta|$ nhỏ. Đường biểu diễn đó có tên là *đường cong phân cực*.

Hình 2.6 trình bày đường cong phân cực của phản ứng.




***Hình 2.6. Đường cong phân cực của phản ứng $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ :***

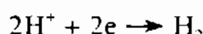
a- khi mật độ dòng lớn; b: mật độ dòng lớn (đường liền); mật độ dòng nhỏ (đường đứt)

Ta thấy khi η lớn thì quan hệ giữa η và $\lg i$ là đường thẳng (đường liền trên hình 2.5a, b), còn khi η nhỏ thì là đường cong (đường đứt trên hình 2.5b).

## 2.1.6. Phân cực nồng độ

Tại mật độ dòng catôt lớn, nồng độ của chất oxy hoá ở sát bề mặt điện cực catôt giảm nhanh chóng do khuếch tán không kịp bù đắp lượng chất oxy hoá bị khử ở catôt.

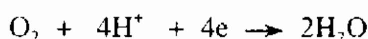
Ví dụ khi phản ứng catôt là khử ion $H^+$:



$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

thì nồng độ ion $H^+$ ở catôt giảm xuống.

Còn với phản ứng:



$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$$



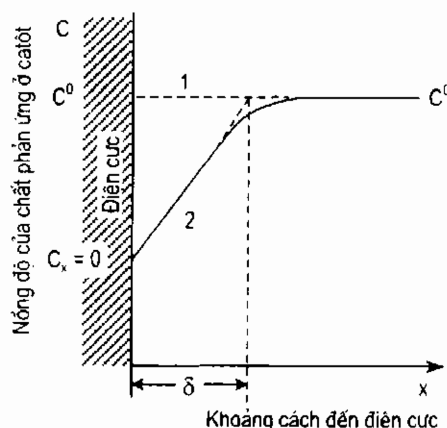
hoặc $$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4\,OH^-$$

thì nồng độ $O_2$ ở lớp sát catôt giảm xuống.

Hình 2.7 biểu diễn sự thay đổi của nồng độ chất phản ứng ở catôt theo khoảng cách đến điện cực.

Khi chưa có dòng điện đi qua thì nồng độ chất phản ứng không thay đổi theo khoảng cách đến điện cực và bằng nồng độ ban đầu $C^0$ của chất phản ứng.

Khi có dòng điện qua mạch thì nồng độ lớp sát catôt $C_{x=0}$ giảm xuống nhỏ hơn $C^0$ và nảy sinh gradient nồng độ $dC/dx$. Chiều dày δ của khu vực có nồng độ thay đổi được gọi là chiều dày lớp khuếch tán (hình 2.7).




***Hình 2.7. Biến thiên nồng độ chất phản ứng ở catôt theo khoảng cách đến điện cực:***

1- khi chưa có dòng điện $|i_c| = 0$;

2- khi có dòng điện

Giữa gradient nồng độ và lượng vật chất khuếch tán có mối quan hệ:

$$J = -D\frac{dC}{dx} \qquad (2.9)$$

trong đó $J$ - lượng vật chất khuếch tán;

$D$ - hệ số khuếch tán.

Phương trình trên là định luật Fick thứ nhất về khuếch tán.

Kết hợp với định luật Faraday về điện phân, ta có:

$$i = nFJ = -nFD\frac{dC}{dx}$$

$n$ - hoá trị của ion.

Để đơn giản hoá ta thừa nhận gradient nồng độ có quan hệ bậc 1 và ta thay $\frac{dC}{dx}$ bằng $\frac{C^0 - C}{\delta}$ thì:

$$i = -nF\frac{D}{\delta}(C^0 - C) \qquad (2.10)$$

Khi $C = 0$ thì mật độ dòng $i$ sẽ lớn nhất và được gọi là *mật độ dòng điện giới hạn* $i_L$:

$$i_L = -nF\frac{D}{\delta}C^0 \qquad (2.11)$$

Khi không có dòng điện đi qua thì điện thế điện cực cân bằng sẽ tuân theo phương trình Nernst (ở 25°C):

$$E^{cb} = E^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg C^0$$

Khi có dòng điện đi qua thì nồng độ giảm từ $C^0$ xuống $C$:

$$E^c_i = E^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg C$$

Quá thế $\eta_{nồng\ độ} = E_i - E^{cb}$

$$\eta_{nồng\ độ} = \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{C}{C^0} \qquad (2.12)$$

Từ công thức (2.10) và (2.11) rút ra:

$$\frac{C}{C^0} = (1 - \frac{i}{i_L}) \qquad (2.13)$$

Thế (2.13) vào (2.12) ta có:

$$\eta_{nồng\ độ} = \frac{0{,}059}{n}\lg(1 - \frac{i}{i_L}) \qquad (2.14)$$

$\eta_{nồng\ độ}$ được gọi là quá thế nồng độ hay là phân cực nồng độ.

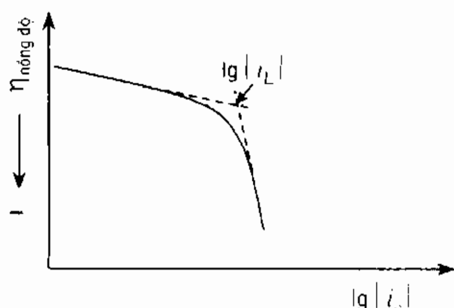
Từ phương trình (2.14) ta thấy khi $i \rightarrow i_L$ thì $\eta_{nồng\ độ}$ tiến tới $-\infty$.

Hình 2.8 biểu diễn mối quan hệ giữa quá thế nồng độ $\eta_{nồng\ độ}$ và logarit mật độ dòng điện khi có sự chậm trễ khuếch tán.

Ta thấy rằng đầu tiên quá thế nồng độ $\eta_{nồng\ độ}$ thay đổi không đáng kể theo logarit của mật độ dòng điện, nhưng khi mật độ dòng điện đạt tới giá trị giới hạn ($i_L$) thì $\eta_{nồng\ độ}$ thay đổi đột ngột.

Phương trình (2.14) giải thích dễ dàng điều này:

Khi $i_C \to i_L$ thì $\eta_{nồng\ độ} \to -\infty$




*Hình 2.8. Quan hệ giữa quá thế nồng độ và logarit của mật độ dòng điện (lg |i|)*

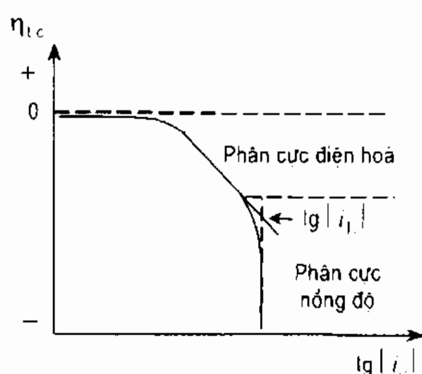
#### 2.1.7. Phân cực hỗn hợp

Đôi khi cả phân cực điện hoá lẫn phân cực nồng độ đều có ảnh hưởng đến phân cực điện cực. Khi đó quá thế của quá trình điện cực sẽ là tổng của hai quá thế kể trên:

$$\eta_{t.C} = \eta_{điện\ hoá} + \eta_{nồng\ độ}$$

$$\eta_{t.c} = -\beta_C \lg\frac{|i_c|}{i_0} + \frac{2,3RT}{nF}\lg\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (2.15)$$

Hình 2.9 trình bày sự phụ thuộc quá thế tổng cộng $\eta_{t.c}$ vào logarit của mật độ dòng điện.

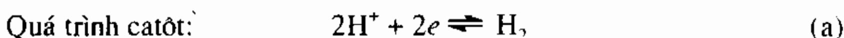



*Hình 2.9. Sự phụ thuộc quá thế tổng cộng $\eta_{t.c}$ vào logarit của mật độ dòng điện*

## 2.2. ĐIỆN THẾ HỖN HỢP VÀ TỐC ĐỘ ĂN MÒN

### 2.2.1. Trường hợp cả phản ứng catôt lẫn anôt đều bị kìm hãm bởi phân cực điện hoá

Ví dụ, sự ăn mòn của kẽm nhúng trong dung dịch axit. Quá trình xảy ra như sau:

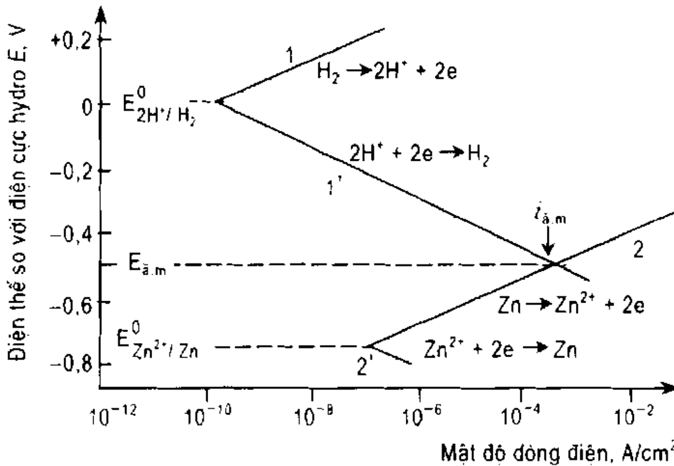

Quá trình catôt: $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ (a)

Quá trình anôt, kẽm bị oxy hoá:



$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e \qquad (b)$$

Ở đây không có sự tích tụ điện tích. Tất cả điện tử sinh ra từ phản ứng oxy hoá hoà tan kẽm (b) sẽ được phản ứng khử hydro (a) tiêu thụ hết, nghĩa là tốc độ oxy hoá $i_a$ và tốc độ khử $|i_c|$ bằng nhau. Hình 2.10 trình bày các đường cong phân cực của hai phản ứng (a) và (b) ở trên.




***Hình 2.10. Đường cong phân cực của sự ăn mòn kẽm trong dung dịch axit:***

*1, 1'* - đường cong phân cực anôt và catôt của phản ứng $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$;

*2, 2'* - đường cong phân cực anôt và catôt của phản ứng $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$

Các đường *1'*, *2* là các đường cong phân cực của quá trình ăn mòn kẽm trong môi trường axit. Như đã nói, trong quá trình ăn mòn tốc độ oxy hoá và khử phải bằng nhau. Điều này chỉ xảy ra khi hai đường *1'* và *2* cắt nhau. Sự cắt nhau của hai đường đó xảy ra tại điện thế hỗn hợp hay còn gọi là điện thế ăn mòn $E_{ă.m}$ và mật độ dòng ăn mòn $i_{ă.m}$.

Giữa mật độ dòng ăn mòn và tổn thất trọng lượng có quan hệ sau:

$$P_{tl} = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} \cdot i_{ă.m} \cdot t \ , \ \text{mg/dm}^2\text{.ngày đêm} \qquad (2.16)$$

trong đó $A$ - nguyên tử lượng của kim loại, g;

$i_{ă.m}$ - mật độ dòng ăn mòn, mA/dm$^2$;

$t$ - thời gian (1 ngày đêm = 24 × 3600 s);

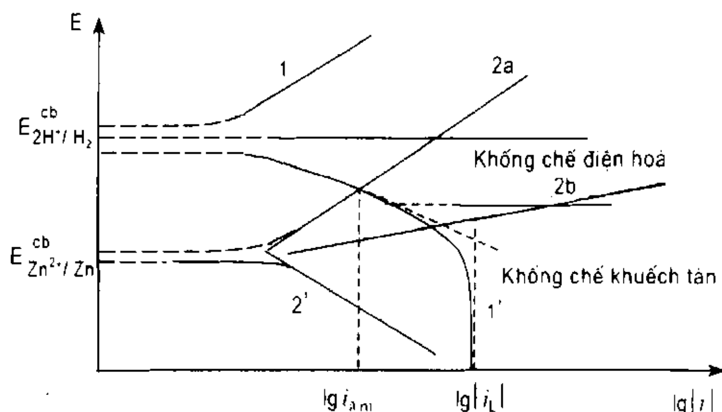
$n$ - hoá trị của kim loại.

### 2.2.2. Trường hợp quá trình catôt khử hydro

Trường hợp này vừa có phân cực điện hoá, vừa có phân cực nồng độ, còn quá trình anôt oxy hoá (ăn mòn kim loại) kim loại thì có phân cực điện hoá

Trên hình 2.11 ta thấy mật độ dòng điện ăn mòn luôn nhỏ hơn hoặc bằng mật độ dòng giới hạn cho dù độ dốc của đường cong phân cực anôt của sự hoà tan kẽm (đường 2a và 2b) bị thay đổi:

$$i_{\text{ăm}} = \leq i_L \qquad (2.17)$$




***Hình 2.11.** Đường cong phân cực của sự ăn mòn kẽm trong dung dịch axit khi quá trình catôt khử hydro (1') bị khống chế điện hoá và khuếch tán*

### 2.2.3. Ảnh hưởng của mật độ dòng trao đổi $i_{0,H}^{Me}$ và $i_{0,Me}$

Mật độ dòng điện trao đổi của mỗi phản ứng nửa pin đều ảnh hưởng rất nhiều đến tốc độ ăn mòn.

Ví dụ: $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ V; $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ V; $E^0_{2H^+/H_2} = 0,00$ V;

Sức điện động của pin ăn mòn sắt với quá trình catôt khử ion $H^+$ là:

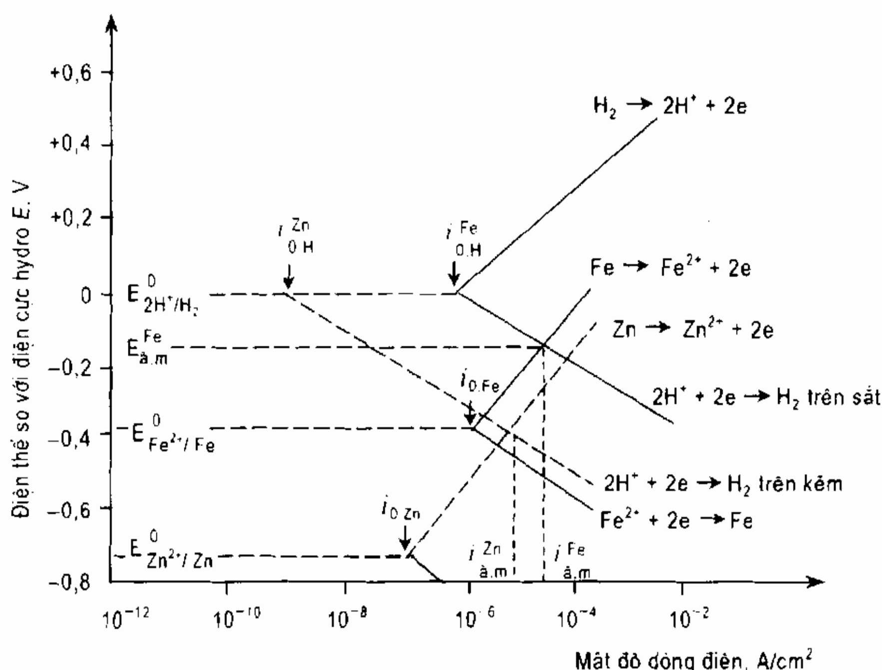
$$E^{\text{sắt}} = 0,00 - (-0,44) = 0,44 \text{ V}$$

và của pin ăn mòm kẽm tương ứng là:

$$E^{\text{kẽm}} = 0,00 - (-0,76) = 0,76 \text{ V}$$

Như vậy $E^{\text{kẽm}} > E^{\text{sắt}}$ và người ta có thể nghĩ rằng tốc độ ăn mòn của kẽm lớn hơn của sắt trong môi trường axit.

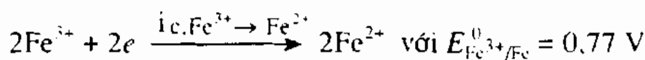
Nhưng trong thực tế thì tốc độ ăn mòn của sắt lại hơi lớn hơn của kẽm một chút vì mật độ dòng trao đổi $i_{0,H}^{Zn}$ của phản ứng oxy hoá - khử của hydro trên kẽm nhỏ hơn mật độ dòng trao đổi của phản ứng đó trên sắt $i_{0,H}^{Fe}$. Hơn thế nữa mật độ dòng trao đổi của sự oxy hoá - khử kẽm $i_{0,Zn}$ cũng nhỏ hơn $i_{0,Fe}$ của sắt.



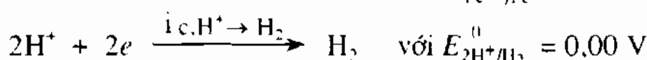

***Hình 2.12. Ảnh hưởng của mật độ dòng trao đổi đến tốc độ ăn mòn***

## 2.2.4. Ảnh hưởng của sự bổ sung chất oxy hoá

Tốc độ ăn mòn sẽ tăng lên khi cho thêm các chất oxy hoá có điện thế dương hơn của hydro. Ví dụ, trong dung dịch axit có thêm chất oxy hoá $Fe^{3+}$ thì sẽ có hai phản ứng catôt:



$$2Fe^{3+} + 2e \xrightarrow{i_{c,Fe^{3+} \to Fe^{2+}}} 2Fe^{2+} \quad \text{với } E^0_{Fe^{3+}/Fe} = 0,77 \text{ V}$$



$$2H^+ + 2e \xrightarrow{i_{c,H^+ \to H_2}} H_2 \quad \text{với } E^0_{2H^+/H_2} = 0,00 \text{ V}$$

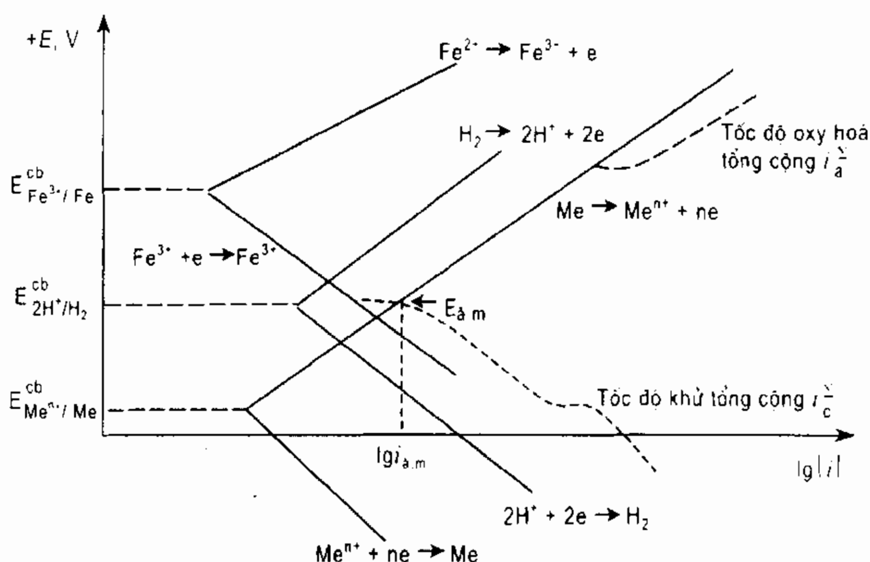
Theo định luật về bảo toàn điện tích thì tại điện thế ăn mòn, mật độ dòng oxy hoá hoà tan kim loại Me phải bằng mật độ dòng tổng cộng của hai quá trình trên:

$$i_{c.Me \to Me^{n+}} = \left| i_{c.H^+ \to H_2} + i_{c.Fe^{3+} \to Fe^{2+}} \right|$$

Vì điện thế của quá trình khử $Fe^{3+} \to Fe^{2+}$ dương hơn của quá trình khử $2H^+ \to H_2$ nên trước khi đạt tới điện thế $E^{cb}_{2H^+/H_2}$ thì mật độ dòng điện của quá trình khử (catôt) chỉ là $i_{c.Fe^{3+} \to Fe^{2+}}$. Từ điện thế âm hơn $E^{cb}_{2H^+/H_2}$ ta phải cộng thêm dòng khử của hydro. Mật độ dòng điện tổng cộng sẽ đi theo đường đứt (hình 2.13) cho đến khi đạt điện thế $E^{cb}_{Me^{n+}/Me}$ thì lại phải cộng thêm mật độ dòng khử $i_{c.Me^{n+} \to Me}$ của phản ứng: $Me^{n+} + ne \to Me$.

Ta cũng làm tương tự với mật độ dòng oxy hoá tổng cộng.

Điện thế ăn mòn $E_{a.m}$ được xác định bằng giao điểm của hai đường oxy hoá và khử tổng cộng (hình 2.13).

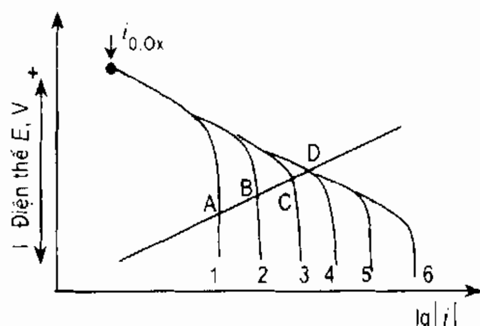



***Hình 2.13.*** ***$E_{a.m}$ và $i_{a.m}$ trong dung dịch axit có chứa chất oxy hoá thứ hai $Fe^{3+}$***

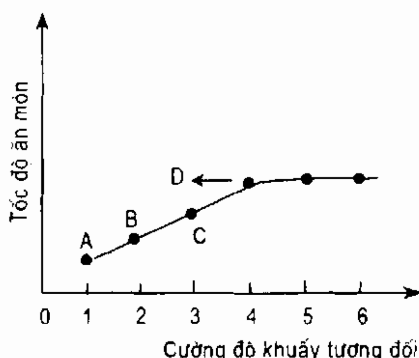
### 2.2.5. Ảnh hưởng của khuấy trộn

Trong trường hợp có phân cực nồng độ, mật độ dòng giới hạn sẽ tăng lên khi có khuấy trộn làm giảm chiều dày lớp khuếch tán δ. Tốc độ ăn mòn vì thế cũng tăng lên (hình 2.14 a và b).

Trên hình 2.14 các số *1, 2, 3, 4, 5, 6* biểu thị các đường cong phân cực catôt khi tăng cường độ khuấy từ *1* đến *6*. Các chữ A, B, C, D biểu thị các điểm cắt nhau của đường cong phân cực anôt (Me → $Me^{n+}$ + n*e*) với các đường cong phân cực catôt.




*Hình 2.14a. Ảnh hưởng của khuấy trộn đến mật độ dòng điện giới hạn $i_L$ khi có phân cực hỗn hợp*



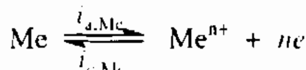

*Hình 2.14b. Ảnh hưởng của khuấy trộn đến tốc độ ăn mòn khi có phân cực hỗn hợp*

## 2.3. ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH ĂN MÒN ĐỀU KIM LOẠI VỚI PHẢN ỨNG CATÔT LÀ KHỬ ION H⁺ (MÔI TRƯỜNG AXIT)

### 2.3.1. Cơ chế thoát hydro

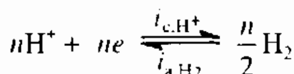
Trong môi trường axit thì quá trình ăn mòn xảy ra theo các phản ứng sau:

Phản ứng anôt:



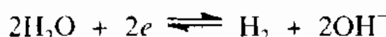
$$Me \underset{i_{c.Me}}{\overset{i_{a.Me}}{\rightleftharpoons}} Me^{n+} + ne$$

Phản ứng catôt:



$$nH^+ + ne \underset{i_{a.H_2}}{\overset{i_{c.H^+}}{\rightleftharpoons}} \frac{n}{2}H_2$$

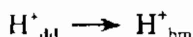
Ngoài ra còn có thể có phản ứng:



$$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$$

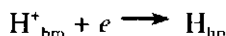
Phản ứng thoát hydro $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$ có thể bao gồm các giai đoạn sau:

- Khuếch tán ion $H^+$ từ dung dịch đến bề mặt kim loại:



$$H^+_{dd} \longrightarrow H^+_{bm}$$

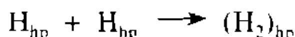
- Ion $H^{+}_{bm}$ nhận điện tử để trở thành nguyên tử H hấp phụ:



$$H^{+}_{bm} + e \longrightarrow H_{hp}$$

Ta gọi phản ứng này là phản ứng chuyển điện tích Volmer.

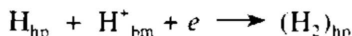
- Tái kết hợp các nguyên tử hydro hấp phụ theo cơ chế hoá học:



$$H_{hp} + H_{hp} \longrightarrow (H_2)_{hp}$$

Phản ứng này là phản ứng Tafel.

- Tái kết hợp nguyên tử hydro theo cơ chế điện hoá kiểu Herovski:



$$H_{hp} + H^{+}_{bm} + e \longrightarrow (H_2)_{hp}$$

### *2.3.1.1. Cơ chế khống chế khuếch tán*

Tốc độ phóng điện của ion $H^{+}$:

$$i_H = F\frac{D_{H^+}}{\delta}\left(C^{bm}_{H^+} - C^{0}_{H^+}\right)$$

$C^{bm}_{H^+}$ - nồng độ ion $H^{+}$ trên bề mặt kim loại;

$C^{0}_{H^+}$ - nồng độ ion $H^{+}$ ở trong dung dịch (nồng độ ban đầu).

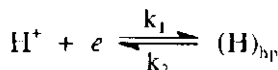
Vì $C^{bm}_{H^+} < C^{0}_{H^+}$ nên $i_H$ có giá trị âm. Ở mật độ dòng cao thì $C^{bm}_{H^+} = 0$, do đó $i_H$ đạt giá trị cực đại ta gọi là mật độ dòng giới hạn $i_L^H$:

$$(i_H)_{max} = i_L^H = -F\frac{D_{H^+}}{\delta}C^{0}_{H^+} \qquad (2.18)$$

Từ hai phương trình cho $i_H$ và $i_L^H$ ở trên ta rút ra:

$$\frac{C^{bm}_{H^+}}{C^{0}_{H^+}} = 1 - \frac{i_H}{i_L^H} \qquad (2.19)$$

### *2.3.1.2. Cơ chế chuyển điện tích Volmer*



$$H^{+} + e \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (H)_{hp}$$

Tốc độ tổng của phản ứng:

$$i_H = nFv = nF(k_1C^{bm}_{H^+} - k_2\theta_H)$$

trong đó $k_1$ và $k_2$ - hằng số tốc độ của phản ứng thuận và nghịch, phụ thuộc điện thế điện cực;

$\theta_H$ - độ phủ bề mặt kim loại bởi $H_{hp}$

$$\theta_H = \frac{C^t_{Hhp}}{(C_{Hhp})_\infty}$$

ở đây $C^t_{Hhp}$ và $(C_{Hhp})_\infty$ - nồng độ hydro hấp phụ tại thời điểm $t$ và khi bão hoà.

Đúng ra phải viết:

$$i_H = nFv = nF(k_1(1-\theta_H)\, C^{bm}_{H^+} - k_2\theta_H)$$

vì phản ứng khử $H^+$ chỉ xảy ra trên bề mặt kim loại tự do chưa có hấp phụ $H_{hp}$. Nhưng ở đây ta coi $\theta_H << 1$ nên bỏ qua $\theta_H$ trong $1-\theta_H$.

$$i_H = \overleftarrow{i_H} + \overrightarrow{i_H} = i^0_H\left[\frac{\theta_H}{(\theta_H)_{cb}}\exp\left(\frac{\alpha F}{RT}\eta_H\right) - \frac{C^{bm}_{H^+}}{C^0_{H^+}}\exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta_H\right)\right] \quad (2.20)$$

trong đó $i^0_H$ - mật độ dòng trao đổi của phản ứng $H^+ \rightarrow H_{hp}$;

$(\theta_H)_{cb}$ - độ phủ bề mặt tại điện thế cân bằng.

$$i^0_H = \overleftarrow{K}\,(\theta_H)_{cb}\,\exp\left[\alpha F E^{cb}_{2H^+/H_2}\right] =$$

$$= \overrightarrow{K}\,(\theta_H)_{cb}\; C^0_H \exp\left[\frac{-(1-\alpha)}{RT}E^{cb}_{2H^+/H_2}\right] \quad (2.21)$$

$\overleftarrow{K}, \overrightarrow{K}$ - hằng số tốc độ của phản ứng nghịch và thuận.

Nếu phản ứng chỉ bị khống chế bởi giai đoạn chuyển điện tích thì

$$\frac{\theta_H}{(\theta_H)_{cb}} = 1 \quad \text{và} \quad \frac{C^{bm}_{H^+}}{C^0_{H^+}} = 1$$

và phương trình trên trở lại dạng của phương trình Butler - Volmer (2.6).

Khi quá thế catôt $|\eta_H| > 0{,}1$ V thì có thể bỏ qua $\overleftarrow{i_H}$ nên:

$$\overrightarrow{i_H} = i_H = -i^0_H\,\frac{C^{bm}_{H^+}}{C^0_{H^+}}\exp\left[\frac{-(1-\alpha)F}{RT}\eta_H\right] \quad (2.22)$$

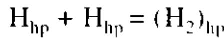
và nếu phản ứng chỉ bị khống chế bởi giai đoạn chuyển điện tích thì $C^{cb}_{H^+} = C^0_{H^+}$ (bỏ qua khống chế khuếch tán) và từ phương trình trên ta có thể rút ra:

$$\eta_H = a - b\,\lg i_H$$

Khi $\alpha = 0{,}5$ thì $\dfrac{d\eta_H}{d\lg i} = \dfrac{-2{,}303\times 2RT}{F} = -b = -0{,}118$ V ở 25°C.

Giá trị này của $b$ phù hợp với thực nghiệm.

### *2.3.1.3. Cơ chế tái kết hợp Tafel*



$$H_{hp} + H_{hp} = (H_2)_{hp}$$

Quá thế:

$$\eta_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{C^{o}_{H^+}}{C^{bm}_{H^+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\theta_H)_{cb}}{\theta_H} \quad (2.23)$$

$(\theta_H)_{cb}$ là độ phủ bề mặt ở trạng thái cân bằng.

Theo phản ứng Tafel ta có:

$$|i_H| = k\theta_H^2$$

$k$ - hằng số tốc độ.

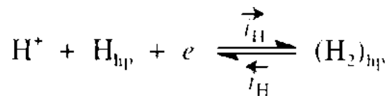
Khi chỉ có khống chế tái kết hợp thì $C^{o}_{H^+} = C^{bm}_{H^+}$

Thế giá trị $\theta_H$ vào biểu thức của $\eta_H$ ta được:

$$\eta_H = \text{const} - \frac{RT}{2F} \ln |i_H| = \text{const} + 2{,}303 \frac{RT}{2F} \lg |i_H| \quad (2.24)$$

Phương trình này có độ dốc $\frac{d\eta_H}{d\lg i} = b = 0{,}029$ nhỏ hơn giá trị thực nghiệm (0,12 V).

### *2.3.1.4. Cơ chế Herovski*



$$H^+ + H_{hp} + e \underset{\overleftarrow{i}_H}{\overset{\overrightarrow{i}_H}{\rightleftharpoons}} (H_2)_{hp}$$

Bỏ qua dòng $\overleftarrow{i}_H$ ta có thể viết:

$$i_H = \overrightarrow{i}_H = -k'\theta_H C^{bm}_{H^+} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)}{RT} E_i\right]$$

Ta biết $\qquad E_i = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C^{bm}_{H^+}}{\theta_H}$

Rút ra $\qquad \theta_H = \text{const'}\ C^{bm}_{H^+} \exp\left[\frac{-F}{RT} E_i\right]$

Thế $\theta_H$ vào công thức của $i_H$ ta được:

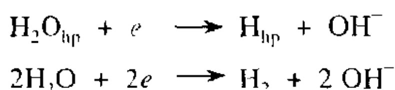
$$i_H = -k\,(C^{bm}_{H^+})^2 \exp\left[\frac{-(2-\alpha)F}{RT} E_i\right] \quad (2.25a)$$

hay là $$i_H = i_H^0 \left\{ \frac{C_{H^+}^{bm}}{C_{H^+}^0} \exp\left[ \frac{-(2-\alpha)F}{RT} \eta_H \right] \right\} \qquad (2.25a)$$

Nếu $\alpha = 0,5$ thì $\dfrac{d\eta_H}{d\lg|i|} = -0,04$ V.

### 2.3.1.5. *Cơ chế phóng điện của hydro từ phân tử nước*

Chúng ta đã trình bày ở trên các cơ chế phóng điện của ion $H^+$, tuy nhiên chúng không thể nào giải thích được hiện tượng là sau khi đạt tới giới hạn thì mật độ dòng điện lại tiếp tục tăng lên. Vì vậy người ta phải nghĩ đến khả năng xảy ra các phản ứng sau:




Phản ứng thứ hai này có thể tiến hành song song với phản ứng

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$$

$$i_H = \overrightarrow{i_H} = -\overrightarrow{K}_{H_2O}\, \theta_{H_2O} \exp\left[ -\frac{(1-\alpha)}{RT} E_i \right] =$$

$$= i_{H_2O}^0 \frac{\theta_{H_2O}}{(\theta_{H_2O})_{cb}} \exp\left[ -\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta_H \right] \qquad (2.26)$$

trong đó $i_{H_2O}^0$ - mật độ dòng trao đổi của phản ứng oxy hoá khử nước;

$\theta_{H_2O}$ - độ phủ bề mặt của nước hấp phụ;

$(\theta_{H_2O})_{cb}$ - độ phủ bề mặt khi có cân bằng.

Tỷ số $\dfrac{\theta_{H_2O}}{(\theta_{H_2O})_{cb}}$ có thể thừa nhận bằng 1.

Vì vậy mật độ dòng thoát hydro $i_H$ sẽ bằng tổng mật độ dòng khử $H_3O^+$ và $H_2O$:

$$i_H = \overrightarrow{i_H} = -i_H^0 \frac{\exp\left[ -\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta_H \right]}{1 - \frac{i_H^0}{i_{HL}} \exp\left[ -\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta_H \right]} - i_{H_2O}^0 \exp\left[ -\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta_H \right] \qquad (2.27)$$

Số hạng thứ nhất của vế phải công thức (2.27) là tốc độ khử của $H_3O^+$ ở mật độ

dòng cao, khi mà khuếch tán có ảnh hưởng lớn. Kết hợp (2.19) với (2.22), ta có:

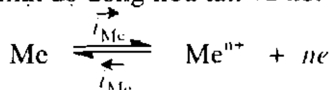
$$i_H = \overrightarrow{i}_H = -\, i_H^0 \left(1 - \frac{i_H}{i_{H1}}\right) \exp\left[-\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta_H\right] \qquad (2.28)$$

Sau khi biến đổi (2.28) ta được số hạng thứ nhất của vế phải (2.27).

### 2.3.2. Động học quá trình ăn mòn đều trong môi trường axit

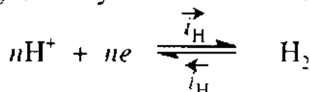
Giả sử kim loại ta đang xét là điện cực nghiên cứu của một bình điện hoá và điện cực đó được phân cực bằng một dòng điện $I$. Nếu kim loại bị ăn mòn đều trên khắp bề mặt và mọi thời gian thì mật độ dòng ăn mòn có giá trị như nhau trên khắp bề mặt.

Nếu gọi $\overrightarrow{i}_{Me}$, $\overleftarrow{i}_{Me}$ là mật độ dòng hoà tan và kết tủa kim loại theo phản ứng:



$$Me \underset{\overleftarrow{i}_{Me}}{\overset{\overrightarrow{i}_{Me}}{\rightleftharpoons}} Me^{n+} + ne$$

và $\overrightarrow{i}_H$, $\overleftarrow{i}_H$ là mật độ dòng thoát hydro và ion hoá hydro của phản ứng:



$$nH^+ + ne \underset{\overleftarrow{i}_H}{\overset{\overrightarrow{i}_H}{\rightleftharpoons}} H_2$$

thì ta có thể viết:

$$i_{\Sigma}(E_i) = \overrightarrow{i}_{Me}(E_i) + \overleftarrow{i}_{Me}(E_i) + \overrightarrow{i}_H(E_i) + \overleftarrow{i}_H(E_i)$$

Trong dung dịch axit thì quá trình thoát hydro tuân theo cơ chế Volmer. Ta viết phương trình (2.20) ở dạng đơn giản hơn:

$$i_H = \overrightarrow{i}_H + \overleftarrow{i}_H = B_H \exp\frac{E_i}{b'_H} - A_H \exp\frac{-E_i}{a'_H} \qquad (2.29a)$$

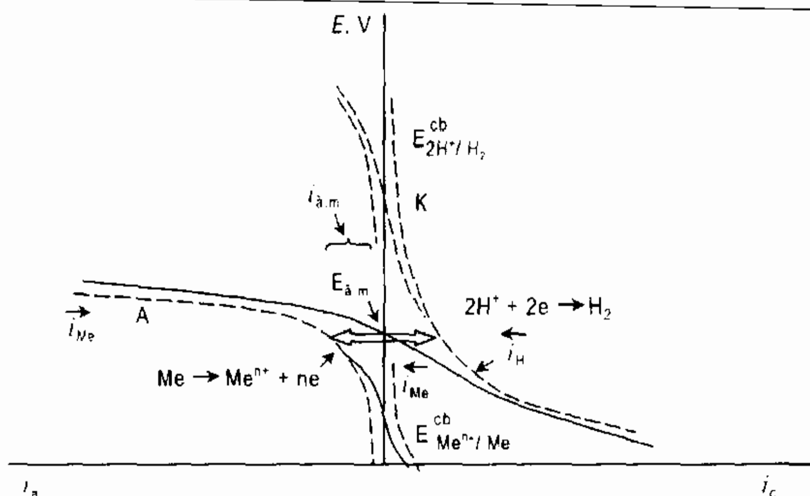
$A_H$, $B_H$ - các hằng số hầu như rất ít phụ thuộc điện thế;

$$a'_H = \frac{dE}{d\ln\left|\overleftarrow{i}_H\right|} \; ; \; b'_H = \frac{dE}{d\ln\left|\overrightarrow{i}_H\right|}$$

Tương tự phương trình (2.29a), ta có:

$$i_{Me} = \overrightarrow{i}_{Me} + \overleftarrow{i}_{Me} = B_{Me} \exp\frac{E_i}{b'_{Me}} - A_{Me} \exp\frac{-E_i}{a'_{Me}} \qquad (2.29b)$$

Nhờ các phương trình (2.29) và (2.30) chúng ta có thể vẽ được đường cong phân cực tổng dưới dạng tổng của bốn hàm số mũ trong vế phải của hai phương trình trên. Mỗi hàm số mũ đó ứng với một đường cong phân cực riêng phần.




***Hình 2.15. Sơ đồ đường cong phân cực toàn phần của điện cực kim loại bị ăn mòn đều với phản ứng catôt là khử ion $H^+$ (đường liền là đường cong phân cực tổng)***

Tại điện thế ăn mòn $E_{\text{ă.m}}$ (hình 2.15):

$$\vec{i}_{Me} \text{ (tại } E_{\text{ă.m}}) = -\overleftarrow{i}_H \text{ (tại } E_{\text{ă.m}})$$

biểu thị bằng mũi tên rỗng ⟺ trên hình 2.15.

Ở gần điện thế ăn mòn $E_{\text{ă.m}}$ phương trình của đường cong phân cực tổng có dạng:

$$i_{Me}(E_i) = \vec{i}_{Me}(E_i); \quad i_H(E_i) = \vec{i}_H(E_i)$$

$$i(E_i) = \vec{i}_{Me}(E_i) + \vec{i}_H(E_i) = B_{Me} \exp \frac{E_i}{b'_{Me}} - A_H \exp \frac{-E_i}{a'_H} \qquad (2.30)$$

Tại điện thế ăn mòn $E_{\text{ă.m}}$ thì:

$$i_{\text{ă.m}} = B_{Me} \exp \frac{E_{\text{ă.m}}}{b'_{Me}} = \left| A_H \exp \frac{-E_{\text{ă.m}}}{a'_H} \right|$$

Kết hợp với (2.30) ta có:

$$i = i_{\text{ă.m}} \left[ \exp \frac{(E_i - E_{\text{ă.m}})}{b'_{Me}} - \exp \frac{-(E_i - E_{\text{ă.m}})}{a'_H} \right] \quad (2.31)$$

$\Delta E_{\text{ă.m}} = E_i - E_{\text{ă.m}}$ là phân cực của điện cực.

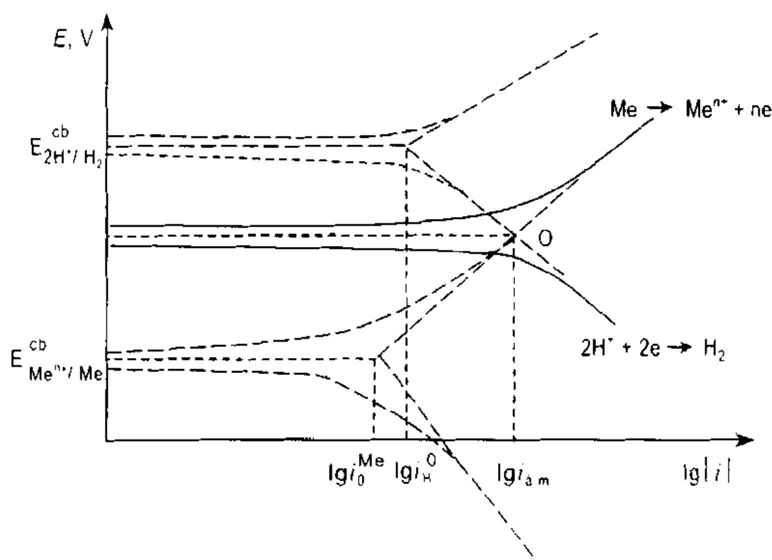
Theo (2.31) khi $\Delta E_{ă.m}$ có giá trị dương tương đối lớn thì đường cong phân cực tổng $i = f(E)$ trùng với đường cong phân cực riêng phần $i_{Me} = f(E)$ của sự hoà tan kim loại. Trong khu vực điện thế đó:

$$i(E_i) = \overrightarrow{i}_{Me}(E_i) = i_{ă.m} \exp \frac{E_i - E_{ă.m}}{b'_{Me}} \qquad (2.32)$$

Còn khi $\Delta E_{ă.m}$ có giá trị âm tương đối lớn thì đường cong phân cực tổng trùng với đường cong phân cực riêng phần $i_H = f(E)$ của quá trình khử ion $H^+$. Trong khu vực điện thế đó:

$$i(E_i) = \overrightarrow{i}_{H}(E_i) = -\, i_{ă.m} \exp \frac{-(E_i - E_{ă.m})}{a'_H} \qquad (2.33)$$

Căn cứ vào hai phương trình (2.32) và (2.33) ta có thể vẽ đường cong phân cực tổng trong hệ toạ độ bán logarit $E = f(\ln|i|)$ hay $E = f(\lg|i|)$. Đường cong phân cực đó có dạng đường thẳng Tafel khi phân cực $\Delta E_{ă.m}$ đủ lớn và từ đó dễ dàng tìm được $i_{ă.m}$ và $E_{ă.m}$ (hình 2.16).




***Hình 2.16. Đường cong phân cực tổng của quá trình ăn mòn với phản ứng catôt là khử ion $H^+$:***

các đường đứt là đường cong phân cực riêng phần;
các đường liền là đường cong phân cực tổng

Từ hình 2.16 ta thấy muốn tìm điện thế ăn mòn và $i_{ă.m}$ chỉ việc kéo dài hai đoạn thẳng Tafel của đường cong phân cực tổng cho gặp nhau ở điểm O, từ điểm O kẻ đường song song với trục hoành cắt trục tung được $E_{ă.m}$, từ điểm O ta kẻ đường thẳng góc và cắt trục hoành được $\lg i_{ă.m}$.

Từ phương trình (2.31) ta có thể tìm được quan hệ giữa độ dốc của đường cong phân cực tại điện thế ăn mòn và mật độ dòng ăn mòn:

$$\frac{di}{[d(E_i - E_{ă.m})]_{E_{ă.m}}} = i_{ă.m}\left(\frac{1}{b'_{Me}} + \frac{1}{a'_{H}}\right) \qquad (2.34)$$

Trong phương trình trên:

$$a'_{H} = \frac{dE}{d\ln\left|\vec{i}_{H}\right|} \; ; \; b'_{Me} = \frac{dE}{d\ln\left|\vec{i}_{Me}\right|}$$

Tiện hơn ta dùng:

$$a_{H} = \frac{dE}{d\lg\left|\vec{i}_{H}\right|} \; ; \; b_{Me} = \frac{dE}{d\lg\left|\vec{i}_{Me}\right|}$$

Từ đó suy ra: $b'_{Me} = 0,434\, b_{Me}$

$a'_{Me} = 0,434\, a_{H}$

Thay $E_i - E_{ă.m} = \Delta E_{ă.m}$ trong (2.34), ta có:

$$i_{ă.m} = 0,434\frac{a_{H}.b_{Me}}{a_{H} + b_{Me}} \cdot \frac{1}{\left[\dfrac{d(\Delta E_{ă.m})}{di}\right]_{i_{ă.m}}} \qquad (2.35a)$$

$$i_{ă.m} = \frac{a_{H}.b_{Me}}{2,3(a_{H} + b_{Me})} \cdot \frac{1}{R_p} \qquad (2.35b)$$

$$R_p = \left[\frac{d(\Delta E_{ă.m})}{di}\right]_{E_{ă.m}} = \frac{a_{H}.b_{Me}}{2,3.i_{ă.m}(a_{H} + b_{Me})} = \frac{B}{i_{ă.m}} \qquad (2.35c)$$

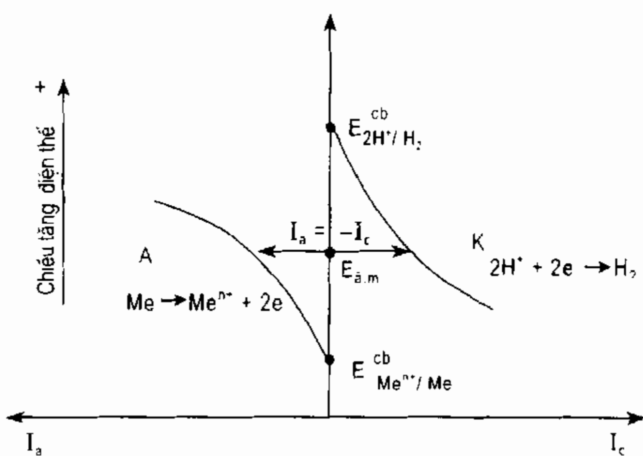
$$B = \frac{a_{H}.b_{Me}}{2,3.(a_{H} + b_{Me})} \qquad (2.35d)$$

trong đó $R_p$ - điện trở phân cực.

### 2.3.3. Giản đồ Evans về ăn mòn

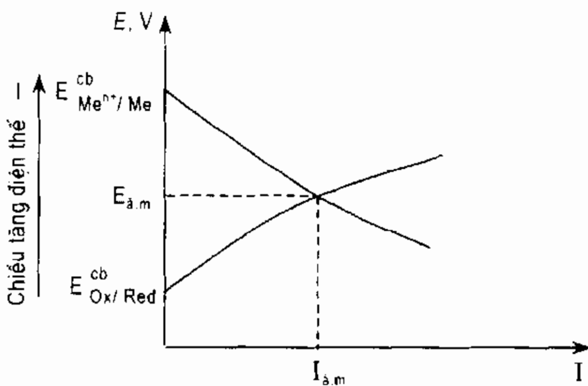
Có nhiều cách xây dựng giản đồ ăn mòn.

Căn cứ vào hai đường A (đoạn đường cong phân cực anôt tổng của quá trình $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne$ trên hình 2.15) và K (đoạn đường cong phân cực catôt tổng của quá trình $2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2$ trên hình 2.15), ta có thể xây dựng giản đồ ăn mòn như hình 2.17.




***Hình 2.17. Giản đồ ăn mòn trên cơ sở đường cong phân cực tổng***

Điện thế ăn mòn $E_{ă.m}$ sẽ là điện thế tại đó $I_a = |I_c| = I_{ă.m}$. Tuy nhiên giản đồ thuận tiện nhất là do Evans xây dựng. Trên giản đồ Evans thì giá trị điện thế âm được đặt ở phía trên của trục tung, còn trên trục hoành mật độ dòng (hoặc dòng) catôt và anôt đặt vào cùng một phía (hình 2.18).




***Hình 2.18. Giản đồ ăn mòn của Evans***

### 2.3.4. Ảnh hưởng của sự phân cực đến tốc độ ăn mòn

Ta biết rằng sự ăn mòn điện hoá xảy ra khi có sự hoạt động của các pin ăn mòn cục bộ. Dòng điện ăn mòn ban đầu của pin đó là:

$$I_{bd}^{\text{ă.m}} = \frac{E_c^{cb} - E_a^{cb}}{R}$$

$E_c^{cb}$, $E_a^{cb}$ - điện thế cân bằng của các phản ứng catôt và anôt;

$R$ - điện trở của toàn mạch.

Nhưng khi có dòng điện chạy qua hệ thống pin ăn mòn thì sự phân cực sẽ xảy ra và điện thế điện cực sẽ dịch chuyển

$$E_c^{'} = E_c^{cb} + \Delta E_c$$

$$E_a^{'} = E_a^{cb} + \Delta E_a$$

trong đó $E_a^{'}$, $E_c^{'}$ - điện thế điện cực anôt và catôt khi có dòng điện;

$\Delta E_a$ , $\Delta E_c$ - phân cực anôt và catôt.

Gọi $P_A = \Delta E_a / I_a$ là độ phân cực anôt trung bình;

và $P_C = \Delta E_c / I_c$ là độ phân cực catôt trung bình.

Ta có: $\Delta E_a = P_A . I_a$ ; $\Delta E_c = P_C . I_c$ .

Vì $I_a = - I_c = I$. nên ta có thể viết:

$$E_c^{'} = E_c^{cb} - P_C I$$

$$E_a^{'} = E_a^{cb} + P_A I$$

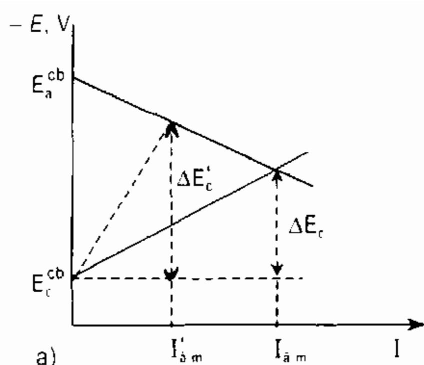
Vậy khi pin ăn mòn làm việc thì:

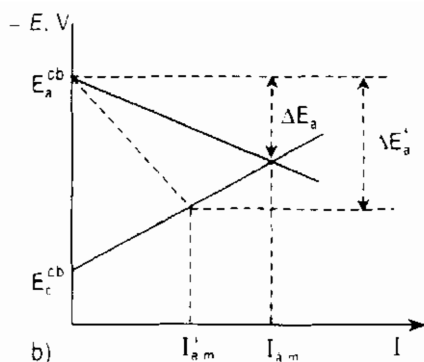
$$I = \frac{E_c^{'} - E_a^{'}}{R} = \frac{E_c^{cb} - P_C I - E_a^{cb} - P_A I}{R}$$

Rút ra

$$I = \frac{E_c^{cb} - E_a^{cb}}{P_A + P_C + R} \qquad (2.36)$$

Công thức (2.36) cho thấy tốc độ ăn mòn thay đổi theo độ phân cực. Tốc độ ăn mòn giảm khi độ phân cực (độ dốc của đường cong phân cực) tăng (hình 2.19).






***Hình 2.19. Biến thiên tốc độ ăn mòn khi thay đổi độ phân cực:***

a) khi $P_C$ tăng; b) khi $P_A$ tăng

Có bốn trường hợp sau cần xét.

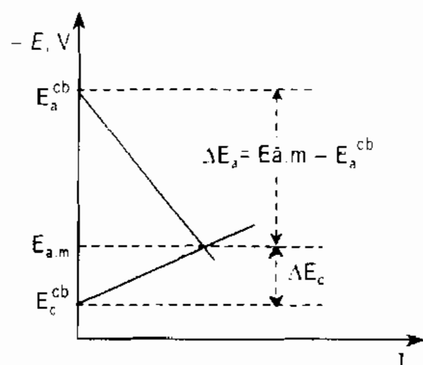
### *2.3.4.1. Khi phân cực anôt là chủ yếu*

Trường hợp này, ta nói sự ăn mòn bị kìm hãm bởi quá trình anôt:

$$\Delta E_a >> |\Delta E_c|.$$

Điện thế ăn mòn gần với điện thế cân bằng $E_c^{cb}$.

Đây là trường hợp kim loại chì nhúng trong dung dịch axit $H_2SO_4$.




***Hình 2.20. Giản đồ Evans khi phân cực anôt là chủ yếu***

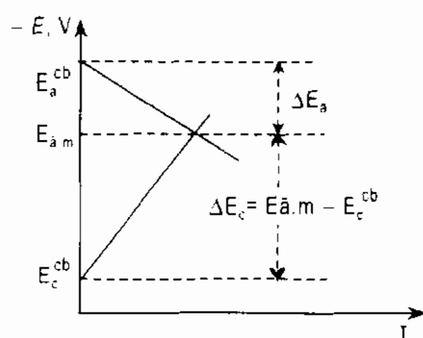
### *2.3.4.2. Khi phân cực catôt là chủ yếu*

Trường hợp này, ta nói sự ăn mòn bị kìm hãm bởi quá trình catôt:

$$|\Delta E_c| >> \Delta E_a.$$

Điện thế ăn mòn gần với điện thế cân bằng $E_a^{cb}$ (hình 2.21).

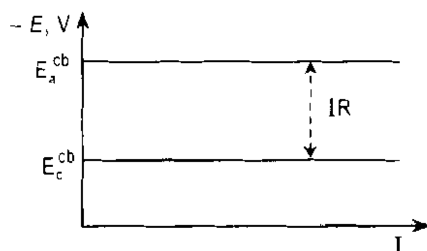
Đây là trường hợp kim loại kẽm nhúng trong dung dịch axit $H_2SO_4$.




***Hình 2.21. Giản đồ Evans khi phân cực catôt là chủ yếu***

#### *2.3.4.3. Điện trở dung dịch rất lớn*

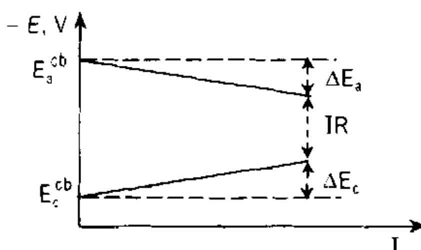
Dòng điện ăn mòn không đủ lớn để phân cực anôt và catôt: ăn mòn bị khống chế bởi điện trở dung dịch (hình 2.22).




*Hình 2.22. Giản đồ Evans khi có khống chế điện trở*

#### *2.3.4.4. Phân cực anôt, catôt và điện trở không chênh lệch nhau nhiều*

Trường hợp này là khống chế hỗn hợp (hình 2.23).




*Hình 2.23. Giản đồ Evans khi có khống chế hỗn hợp*

Từ bốn trường hợp trên các tỷ số sau được gọi là:

- Độ khống chế anôt:

$$C_A\% = \frac{\Delta E_a}{\Delta E_a + |\Delta E_c| + IR}.100\%$$

- Độ khống chế catôt:

$$C_C\% = \frac{|\Delta E_c|}{\Delta E_a + |\Delta E_c| + IR}.100\%$$

- Độ khống chế điện trở:

$$C_R\% = \frac{IR}{\Delta E_a + |\Delta E_c| + IR}.100\%$$

## 2.4. ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH ĂN MÒN ĐỀU KIM LOẠI VỚI PHẢN ỨNG CATÔT CHỦ YẾU LÀ KHỬ OXY

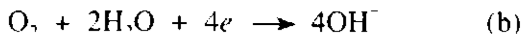
### 2.4.1. Cơ chế khử oxy

Trong môi trường axit, sự khử oxy tuân theo phản ứng tổng quát:



$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \qquad (a)$$

Còn trong môi trường kiềm:



$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \qquad (b)$$

Phản ứng khử oxy ở catôt gồm nhiều giai đoạn:

Giai đoạn đầu tiên là sự khuếch tán oxy từ thể tích dung dịch đến bề mặt điện cực. Nếu khuếch tán bị chậm trễ thì mật độ dòng catôt khử oxy sẽ nhanh chóng đạt tới giới hạn:

$$i_{O_2.L} = -4FD_{O_2}\frac{C^0_{O_2}}{\delta} \qquad (2.37)$$

$D_{O_2}$ - hệ số khuếch tán của oxy, $= 10^{-5}$ cm²/s tại 25°C;

$C^0_{O_2}$ - nồng độ oxy trong dung dịch, $C_{O_2} = 2.10^{-7}$ mol/cm³ tương ứng với sự bão hoà không khí trong dung dịch;

$\delta$ - chiều dày lớp khuếch tán, với $\delta = 5.10^{-3}$ cm thì $i_{O_2.L} = 0{,}15$ mA/cm².

Trong dung dịch tĩnh $i_{O_2.L}$ giảm 10 lần, còn trong dung dịch có khuấy trộn mãnh liệt thì tăng gấp 5 lần giá trị trên vì $\delta$ thay đổi. Trong các hệ thống trơ, ví dụ như bêtông, đất..., lẽ dĩ nhiên mật độ dòng điện giới hạn của oxy càng bé. Trong dung dịch trung tính, trên bề mặt kim loại có phủ một lớp gỉ, sự khuếch tán oxy càng bị cản trở mạnh nên rất khó đánh giá $i_{O_2.L}$.

Tương tự như trường hợp phân cực nồng độ ta có thể viết:

$$\eta_{O_2} = \frac{RT}{F}\ln\left(1 - \frac{i_{O_2}}{i_{O_2.L}}\right) \qquad (2.38)$$

Nếu chỉ căn cứ vào phương trình (2.38) thì đường cong phân cực của phản ứng khử oxy phải giống trường hợp có khống chế khuếch tán.

Nhưng trong thực tế thì ở mật độ dòng nhỏ $i_{O_2} << i_{O_2.L}$ đường cong phân cực lại tuân theo phương trình Tafel:

$$\eta = a + b\lg|i_{O_2}| \qquad (2.39)$$

Theo các phản ứng (a) và (b) đã nói ở trên, phản ứng khử oxy tiêu thụ bốn điện tử. Do đó các phản ứng này gồm nhiều giai đoạn, trong đó giai đoạn khống chế quá trình tiêu thụ $n_{kc} < 4$ điện tử (thường ít khi quá 1 hoặc 2 điện tử). Cho nên trong trường hợp bỏ qua phản ứng anôt thoát oxy ta có:

$$i_{O_2} = -i^0_{O_2}\left[1 - \frac{i_{O_2}}{i_{O_2.L}}\right]\exp\left[\frac{-n_{kc}(1-\alpha)}{RT}F\eta_{O_2}\right] \qquad (2.40)$$

Sau một số biến đổi phương trình (2.40) trở thành:

$$i_{O_2} = -i^0_{O_2}\frac{\exp\left[\frac{-n_{kc}(1-\alpha)}{RT}F\eta_{O_2}\right]}{1-\frac{i^0_{O_2}}{i_{O_2,L}}\exp\left[\frac{-n_{kc}(1-\alpha)}{RT}F\eta_{O_2}\right]} \qquad (2.41)$$

trong đó $1-\frac{i_{O_2}}{i_{O_2,L}} = \frac{C_{O_2}}{C^0_{O_2}}$;

$i^0_{O_2}$ - mật độ dòng trao đổi của oxy trên kim loại điện cực, $i^0_{O_2}$ thường có giá trị rất nhỏ, ngay cả trên điện cực không có lớp phủ oxyt và khoảng từ $10^{-10}$ đến $10^{-13}$ A/cm$^2$.

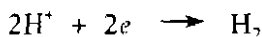
Trong trường hợp đồng thời xảy ra phản ứng khử hydro với phản ứng khử oxy thì phương trình đường cong phân cực catôt phức tạp hơn.

$$i = i_H + i_{O_2} \qquad (2.42)$$

trong đó $i_H$ - mật độ dòng điện khử hydro:

$$i_H = -i^0_H\frac{\exp\left[\frac{-(1-\alpha)}{RT}F\eta_H\right]}{1-\frac{i^0_H}{i_{H,L}}\exp\left[\frac{-(1-\alpha)}{RT}F\eta_H\right]} - i^0_{H_2O}\exp\left[\frac{-(1-\alpha)}{RT}F\eta_H\right] \qquad (2.43)$$

Số hạng thứ nhất của vế phải (2.43) ứng với quá trình khử $H^+$ theo phản ứng:



$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

Số hạng thứ hai ứng với phản ứng:



$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Vậy phương trình (2.42) là tổng của hai phương trình (2.41) và (2.43):

$$i = i_H + i_{O_2} =$$

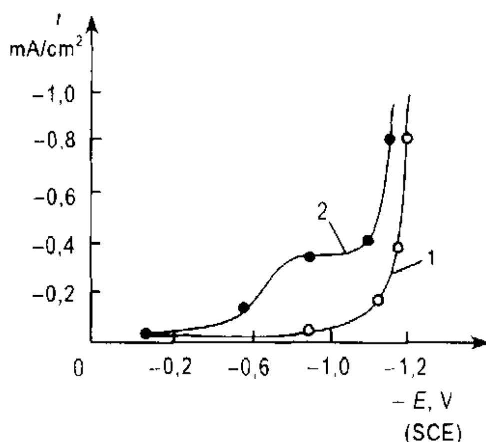
$$= -i^0_H\frac{\exp\left[\frac{-(1-\alpha)}{RT}F\eta_H\right]}{1-\frac{i^0_H}{i_{H,L}}\exp\left[\frac{-(1-\alpha)}{RT}F\eta_H\right]} - i^0_{H_2O}\exp\left[\frac{-(1-\alpha)}{RT}F\eta_H\right] -$$

$$- i^0_{O_2}\frac{\exp\left[\frac{-n_{kc}(1-\alpha)}{RT}F\eta_{O_2}\right]}{1-\frac{i^0_{O_2}}{i_{O_2,L}}\exp\left[\frac{-n_{kc}(1-\alpha)}{RT}F\eta_{O_2}\right]} \qquad (2.44)$$

Phương trình (2.44) sẽ giản đơn hơn nếu oxy phóng điện là chủ yếu. Khi đó số hạng thứ nhất nằm trong vế phải của (2.44) có thể bỏ qua, còn sự thoát hydro từ nước tương ứng với số hạng thứ hai chỉ đáng kể khi quá thế $|\eta|$ tương đối lớn. Như vậy ở quá thế $|\eta|$ nhỏ dòng catôt chỉ tương ứng với sự khử oxy theo phương trình (2.40).

Dòng điện sẽ tăng theo hàm số mũ khi dịch chuyển điện thế về phía âm hơn, sau đó trên đường cong phân cực sẽ xuất hiện đoạn nằm ngang ứng với dòng giới hạn của sự khử oxy. Khi $\eta$ lớn, phân tử nước bắt đầu phóng điện và dòng catôt lại tăng theo hàm số mũ khi dịch chuyển điện thế về phía âm hơn.

Hình 2.24 cho thấy đến tận điện thế −0,8 V so với điện cực calomel, sự khử oxy vẫn là chủ yếu.




***Hình 2.24. Đường cong phân cực catôt khử oxy đồng thời với khử hydro trên điện cực crom - niken 18/8. Dung dịch NaOH + NaCl 0,5M, pH = 11, $t^0$ = 25°C, điện cực so sánh là calomel bão hoà:***

1- dung dịch đã đuổi oxy; 2- dung dịch chưa đuổi oxy

Thật vậy, khi đuổi hết oxy bằng thổi khí nitơ qua dung dịch (đường *1*) mật độ dòng điện nhỏ hơn rất nhiều so với khi chưa đuổi oxy (đường *2*). Còn khi điện thế âm hơn −0,8 V chỉ còn nước phóng điện mà thôi. Các phương trình (2.40), (2.41) chưa nói hết sự phức tạp của quá trình khử $O_2$.

Khi nghiên cứu sự khử oxy trên catôt thuỷ ngân ta thấy đường cong phân cực có hai sóng ứng với hai giai đoạn nối tiếp của phản ứng khử oxy.

Trong môi trường trung tính và kiềm hai giai đoạn đó là:

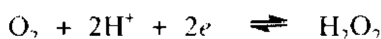


$$O_2 + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2O_2 + 2OH^- \qquad (I)$$



và $$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH \qquad (II)$$

Còn trong môi trường axit:



$$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$$



$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$$

Ta cũng cần lưu ý rằng sự tạo thành $H_2O_2$ và sự khử $H_2O_2$ cũng có nhiều giai đoạn nhỏ nữa.

### 2.4.2. Động học quá trình ăn mòn trong môi trường trung tính và kiềm

Nếu trong dung dịch xâm thực có chứa oxy hoà tan thì phải cộng thêm mật độ dòng riêng phần của sự khử oxy vào mật độ dòng riêng phần của sự khử ion $H^+$ và $H_2O$. Ăn mòn kim loại ở $6 \leq pH \leq 8$ thường gặp hiện tượng này. Đó là trường hợp ăn mòn kim loại trong nước biển, sông, hồ, nước mưa... Trong trường hợp này tốc độ khử ion $H^+$ thường rất nhỏ có thể bỏ qua được, tốc độ khử oxy đóng vai trò chủ yếu.

Tuy nhiên ở điện thế đủ âm cũng cần phải tính đến sự khử các phân tử nước. Ví dụ trong môi trường kiềm Zn, Al có thể đạt tới điện thế ăn mòn $E_{ăm}$ đủ âm để nước có thể bị khử.

Thừa nhận trong quá trình hoà tan kim loại khi phản ứng khử ion $H^+$ nhỏ thì chỉ cần tính đến sự khử oxy và khử nước.

$$\vec{i}(E_i) = \vec{i}_{Me}(E_i) + \vec{i}_{O_2}(E_i) + \vec{i}_H(E_i)$$

Theo phương trình (2.30) thì có thể viết phương trình của $\vec{i}_{Me}$ đơn giản như sau:

$$\vec{i}_{Me} = B_{Me} \exp \frac{E_i}{b'_{Me}} \qquad (2.30b)$$

Tương tự với (2.40), ta có:

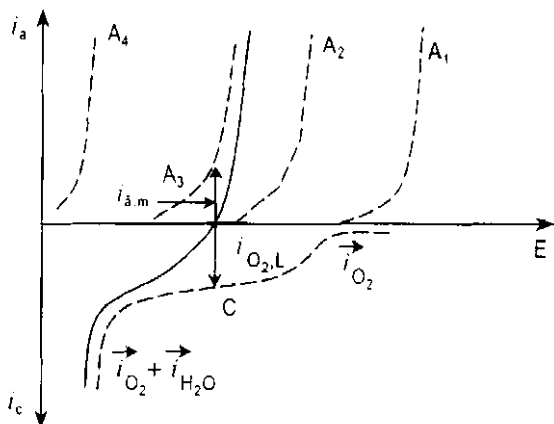
$$\vec{i}_{O_2} = A_{O_2}\left(1 - \frac{i_{O_2}}{i_{O_2,L}}\right)\exp\left(\frac{-E_i}{a'_{O_2}}\right) \qquad (2.40b)$$

và với (2.36) có:

$$\vec{i}_{H} = A_{H_2O} \exp\left(\frac{-E_i}{a'_{H_2O}}\right) \qquad (2.36b)$$

Như vậy phương trình tổng có dạng:

$$i(E_i) = B_{Me} \exp\frac{E_i}{b'_{Me}} - A_{O_2}\left(1 - \frac{i_{O_2}}{i_{O_2,L}}\right)\exp\left(\frac{-E_i}{a'_{O_2}}\right) - A_{H_2O}\exp\left(\frac{-E_i}{a'_{H_2O}}\right) \qquad (2.45)$$




***Hình 2.25. Đường cong phân cực của sự ăn mòn kim loại trong môi trường trung tính:***

C - đường cong phân cực riêng phần của khử $O_2$ đồng thời với khử $H_2O$ (đường đứt); $A_1$, $A_2$, $A_3$, $A_4$ - đường cong phân cực hoà tan kim loại tại các vùng điện thế khác nhau (đường đứt), đường liền là đường cong phân cực tổng. Mũi tên là $i_{ă.m}$ và $i_{O_2,L}$

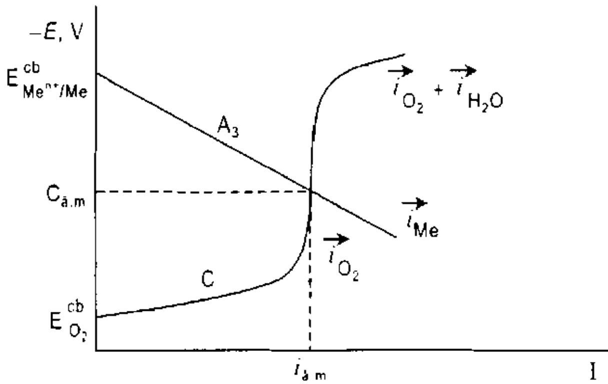
Hình 2.25 là đồ thị biểu diễn phương trình (2.45).

Tổng $i_{O_2} + i_{H_2O}$ biểu diễn bằng đường đứt $C$.

Đường $A_1$ rơi vào vùng điện thế tại đó $i_{O_2} << i_{O_2,L}$, đường $A_2$ rơi vào vùng điện thế tại đó $i_{O_2}$ vẫn còn bé hơn $i_{O_2,L}$, sự khử $H_2O$ còn nhỏ. Đường $A_3$ rơi vào mật độ giới hạn khử oxy $i_{O_2,L}$. Đường $A_4$ rơi vào vùng điện thế khử nước, nhưng chưa đạt mật độ giới hạn. Với đường $A_3$ ta có (tại điểm gặp nhau giữa đường đậm và trục hoành)

$$i_{a.m} = -i_{O_2.L} = \frac{4FD}{\delta} C^0_{O_2} \qquad (2.46)$$

Từ hình 2.25 ta có thể biểu diễn giản đồ Evans trong trường hợp đường cong phân cực anôt $A_3$ như hình 2.26.




***Hình 2.26. Giản đồ Evans của sự ăn mòn kim loại trong môi trường trung tính. Để đơn giản ta vẽ $A_3$ là một đường thẳng***

## 2.5. SỰ THỤ ĐỘNG CỦA KIM LOẠI

### 2.5.1. Khái niệm về sự thụ động

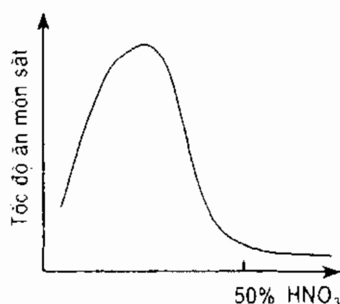
Khái niệm về sự thụ động hình thành khi quan sát hành vi của sắt trong môi trường $HNO_3$. Khi nồng độ $HNO_3$ loãng, sắt hoà tan bình thường và tốc độ ăn mòn tăng lên khi tăng nồng độ axit. Tuy nhiên khi nồng độ $HNO_3$ đạt gần 50% thì tốc độ ăn mòn giảm xuống đến giá trị rất nhỏ có thể bỏ qua được. Thí nghiệm này được Faraday thực hiện từ năm 1840.

Faraday nói rằng vì axit $HNO_3$ đậm đặc có tính oxy hoá mạnh nên trên bề mặt sắt hình thành một lớp oxyt mỏng hoặc chí ít những nguyên tử kim loại trên bề mặt bị bão hoà hoá trị bởi sự hấp phụ oxy hoặc ion $OH^-$. Do đó sắt đã bị thụ động, tốc độ hoà tan của nó đột ngột giảm xuống tối thiểu.

Hiện nay người ta định nghĩa sự thụ động là sự tạo thành những màng oxyt mỏng trên bề mặt kim loại dưới điều kiện oxy hoá cũng như phân cực anôt cao. Màng này có thể là màng "pha" oxyt hoặc màng hấp phụ làm tốc độ ăn mòn giảm đột ngột.

Người ta còn thấy rằng màng hấp phụ hoá học oxy chỉ cần chiếm vài phần trăm lớp đơn phân tử cũng đủ gây thụ động kim loại.

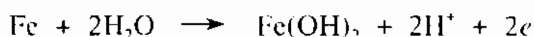
Một vài kim loại hoặc hợp kim có màng chắn giản đơn làm giảm tốc độ ăn mòn tại điện thế hoạt động và phân cực anôt nhỏ không được coi là màng thụ động theo định nghĩa ở trên.




***Hình 2.27. Ảnh hưởng của nồng độ $HNO_3$ đến tốc độ ăn mòn thép ít cacbon***

Giản đồ Pourbaix của nhiều kim loại cho thấy một số oxyt rất bền vững ở điện thế cao trong dung dịch oxy hoá. Ví dụ, giản đồ Pourbaix giản đơn của sắt cho thấy các oxyt $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$ bền trong một phạm vi điện thế và pH rộng.

Màng thụ động hình thành do phản ứng điện hoá trực tiếp. Ví dụ đối với sắt thì:



$$Fe + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e$$

Những hợp chất không tan tạo thành do sự hoà tan đến quá bão hoà rồi tái kết tủa lên bề mặt kim loại đều không có tính năng bảo vệ tốt như các oxyt tạo thành do oxy hoá tại chỗ trên bề mặt kim loại bị ăn mòn.

Ngoài sắt, các kim loại Cr, Ni, Ti, Al... và các hợp kim của chúng cũng dễ bị thụ động.

### 2.5.2. Đường cong phân cực anôt của kim loại bị thụ động bằng dòng điện bên ngoài

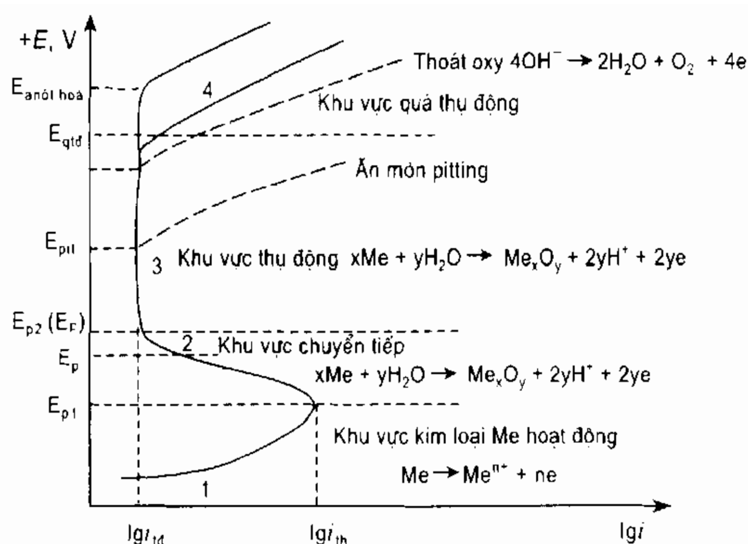
Hình 2.28 cho thấy đường cong phân cực anôt đo bằng phương pháp potentiostatic của kim loại bị thụ động có bốn khu vực đặc trưng sau:

- Tại khu vực 1, điện thế anôt thấp, kim loại hoà tan bình thường: khu vực hoạt động



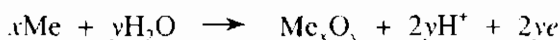
$$Me \longrightarrow Me^{n+} + ne$$

Trong khu vực này mật độ dòng điện tăng lên theo điện thế và đạt tới giá trị tới hạn $i_{t.h}$ rồi giảm xuống.




***Hình 2.28. Đường cong phân cực anôt của kim loại bị thụ động đo bằng phương pháp potentiostatic***

Điện thế ứng với $i_{th}$ gọi là điện thế bắt đầu thụ động $E_{p1}$. Tại $E_{p1}$ bắt đầu xảy ra phản ứng tạo thành màng oxyt:



$$xMe + yH_2O \rightarrow Me_xO_y + 2yH^+ + 2ye$$

• Khu vực 2 là khu vực chuyển tiếp. Tại khu vực này có tác giả còn đề xuất thêm điện thế quá độ $E_p$ tương ứng với sự chuyển kim loại từ trạng thái hoạt động sang trạng thái thụ động. $E_p$ phụ thuộc và bản chất kim loại, loại oxyt và pH dung dịch. Về thực chất $E_p$ là điện thế cân bằng tạo oxyt. Tại 25°C:

$$E_p = E^0_{Me_xO_y} - 0,058\ pH \qquad (2.47)$$

trong đó $E^0_{Me_xO_y}$ - điện thế điện cực tiêu chuẩn của phản ứng tạo oxyt.

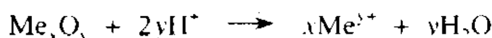
Đôi khi giá trị của $E_p$ không xác định được vì thường xảy ra sự chuyển biến từ oxyt hỗn hợp có tốc độ hoà tan cao sang loại oxyt có tốc độ hoà tan thấp.

Tóm lại khu vực chuyển tiếp là miền điện thế cần thiết để tạo ra một lượng oxyt $Me_xO_y$ đủ để phủ kín toàn bộ bề mặt anôt hoặc những phần bề mặt hoạt động nhất của nó làm cho kim loại bị thụ động hoàn toàn và dòng điện giảm xuống nhỏ nhất $i_{tđ}$.

• Khu vực 3 là khu vực thụ động. Tại khu vực này bề mặt kim loại bị che phủ một lớp oxyt $Me_xO_y$ đặc sít khó tan có chiều dày từ lớp đơn phân tử đến hàng trăm nanomet.

Đặc điểm của khu vực này là điện thế không ảnh hưởng đến tốc độ hoà tan thụ động $i_{t.đ}$.

Ngoài phản ứng điện hoá tạo thành oxyt $Me_xO_y$ và giảm pH còn có phản ứng hoà tan hoá học:



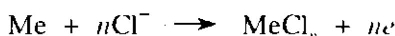
$$Me_xO_y + 2yH^+ \longrightarrow xMe^{z+} + yH_2O$$

Kim loại bị thụ động không phải là kim loại trơ tuyệt đối. Mặc dù $i_{t.đ}$ nhỏ, nhưng bao giờ cũng lớn hơn không.

Nếu điện thế kim loại đang bị thụ động được dịch chuyển về phía âm hơn thì mật độ dòng ăn mòn lại tăng lên sau khi đạt điện thế $E_{p2}$. Điện thế $E_{p2}$ gọi là điện thế hoạt hoá kim loại hay điện thế Flade ($E_F$).

Miền điện thế bao gồm giữa $E_{p1}$, $E_p$ và $E_{p2}$ thường rất hẹp. Thực tế có trường hợp $E_{p1} = E_p = E_{p2} = E_F$.

Nếu trong dung dịch ăn mòn có các ion - hoạt hoá, ví dụ ion $Cl^-$, thì trạng thái thụ động bị phá vỡ:



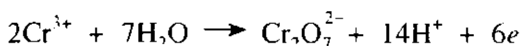
$$Me + nCl^- \longrightarrow MeCl_n + ne$$

Màng thụ động bị phá vỡ tại vị trí yếu nhất.

Điện thế $E_{pit}$ ứng với sự phá vỡ màng thụ động gọi là điện thế ăn mòn pitting (ăn mòn điểm). $E_{pit}$ phụ thuộc thành phần dung dịch và kim loại, ví dụ, trong dung dịch 0,1% NaCl ở 25°C thì: $E_{pit}^{Cr} = 1$ V; $E_{pit}^{Al} = -0,45$ V; $E_{pit}^{Fe} = 0,23$ V.

• Khu vực 4 là khu vực quá thụ động, bắt đầu từ điện thế quá thụ động $E_{q.t.đ}$. Trong khu vực này tốc độ hoà tan lại tăng khi tăng điện thế anôt về phía dương hơn. Khác với sự hoà tan hoạt động của kim loại trongkhu vực 1, ở đây kim loại hoà tan tạo thành ion hoá trị cao hơn. Ví dụ sắt hoà tan thành $Fe^{2+}$ trong khu vực 1, thành $Fe^{3+}$ trong khu vực 4.

Với Cr đang bị thụ động thì trong khu vực 4 xảy ra phản ứng:



$$2Cr^{3+} + 7H_2O \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e$$

Với các kim loại không có sự quá thụ động thì khi dịch chuyển điện thế về phía dương hơn có thể xảy ra quá trình thoát oxy khi điện thế đạt tới điện thế thoát oxy $E_{O_2}$ :



$$2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2 + 4e$$

hoặc xảy ra quá trình anôt hoá tạo thành lớp oxyt dày (ví dụ anôt hoá Al) khi đạt tới điện thế anôt hoá $E_{\text{anôt hoá}}$.

### 2.5.3. Thụ động kim loại bằng chất oxy hoá

Sự chuyển kim loại vào trạng thái thụ động và quá thụ động có thể được thực hiện bằng cách nhúng kim loại vào dung dịch có chứa chất oxy hoá.

Khi nghiên cứu hành vi của Ni trong dung dịch $H_2SO_4$, Ia. M. Koloturkin đã thấy rằng sự chuyển kim loại vào trạng thái thụ động và quá thụ động không phụ thuộc bản chất chất oxy hoá. Ông đã thành lập đường cong phân cực anôt theo các điện thế đo được trong dung dịch trên khi cho thêm 5 chất oxy hoá khác nhau. Dòng điện hoà tan kim loại tính theo định luật Faraday và lượng Ni hoà tan. Ông thấy rằng tất cả các điểm thu được từ các thí nghiệm trên nằm trên một đường cong phân cực.

Tóm lại sự dịch chuyển kim loại vào trạng thái thụ động và quá thụ động chỉ phụ thuộc điện thế mà không phụ thuộc nguyên nhân gây ra nó tức là không phụ thuộc vào do áp đặt một dòng điện từ ngoài hay là các chất oxy hoá.

Tuy nhiên muốn thụ động kim loại bằng chất oxy hoá phải thoả mãn hai điều kiện sau:

1) Điện thế oxy hoá khử $E_{redox}^{ch}$ của chất oxy hoá phải dương hơn thế Flade $E_F$ (hay $E_{p_2}$) của kim loại trong dung dịch tương ứng.

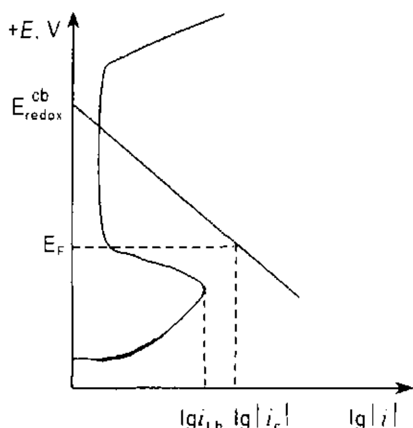
$$E_{redox}^{ch} > E_F$$

2) Mật độ dòng catôt $i_c$ của phản ứng khử chất oxy hoá tại $E_F$ phải lớn hơn mật độ dòng tới hạn:

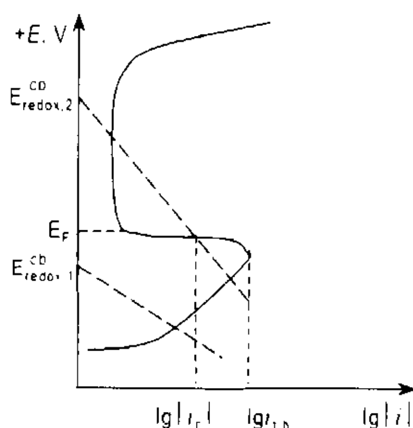
$$|i_c|_{E_F} > i_{th}$$

Thiếu một trong hai điều kiện trên thì kim loại không thể bị thụ động.

Hình 2.29a và 2.29b minh hoạ các trường hợp đạt yêu cầu và không đạt yêu cầu.




*Hình 2.29a. Hai yêu cầu về điện thế và dòng điện đều đạt*




*Hình 2.29b. Yêu cầu về điện thế không đạt $E_{redox,1} < E_F$; yêu cầu về dòng điện không đạt $/ i_c /_{tại\ E_F} < i_{t.h}$*

### 2.5.4. Các thuyết về thụ động

Có hai thuyết chính giải thích sự thụ động của kim loại.

#### 2.5.4.1. Thuyết màng

Sự thụ động kim loại là do tạo thành trên bề mặt kim loại một màng pha dày từ 1 đến hàng chục nanomet (nm). Màng đó có thể là một lớp oxyt hoặc hydroxyt bị hydrat hoá với mức độ khác nhau. Theo A. M. Sukhotin thì chiều dày của màng đó tăng theo điện thế trong khu vực thụ động. Ví dụ, màng thụ động Cr trong dung dịch $H_2SO_4$ tăng từ 0,5 đến 4,5 nm khi tăng điện thế.

Thuyết màng không thể giải thích được nhiều sự kiện của sự thụ động. Trong nhiều trường hợp người ta không phát hiện màng pha trên bề mặt kim loại.

#### 2.5.4.2. Thuyết hấp phụ

Frumkin A. N., Koloturkin Ia. M. và Kabanov B. N. chủ trương thuyết này. Theo họ thì sự thụ động là do hấp phụ oxy trên bề mặt kim loại. Sự thụ động có thể xảy ra khi lượng oxy hấp phụ không đủ bao phủ toàn bộ bề mặt kim loại một lớp có chiều dày một phân tử. Chỉ cần bao phủ một phần nhỏ bề mặt kim loại (khoảng 1%) là đủ khiến kim loại bị thụ động. Sự kiện này chứng tỏ trên bề mặt kim loại chỉ có rất ít trung tâm hoạt động. Sự hấp phụ oxy lên các trung tâm

hoạt động này sẽ làm giảm rõ rệt tốc độ hoà tan của kim loại.

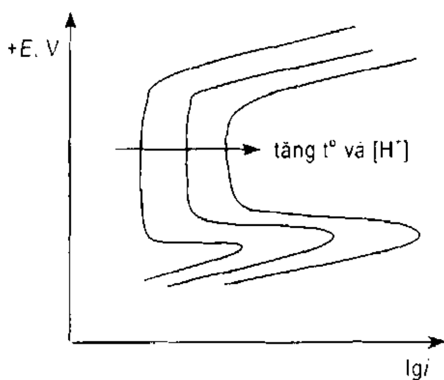
### 2.5.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự thụ động kim loại

#### *2.5.5.1. Ảnh hưởng của nồng độ ion $H^+$ và nhiệt độ*

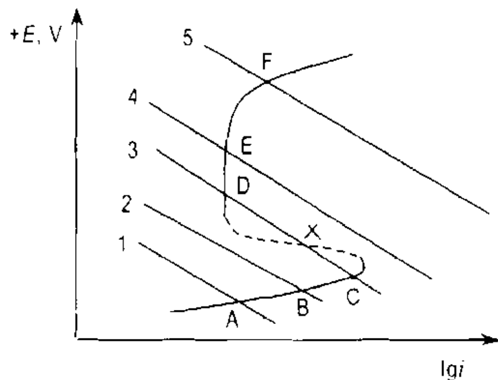
Hình 2.30 cho thấy tăng nồng độ ion $H^+$ và nhiệt độ sẽ thu hẹp khu vực điện thế trong đó kim loại ở trạng thái thụ động, mật độ dòng tới hạn $i_{t.h}$ và thụ động $i_{t.đ}$ lớn hơn, nghĩa là kim loại càng khó bị thụ động hơn.

#### *2.5.5.2. Ảnh hưởng của nồng độ chất oxy hoá*

Trên hình 2.31 các đường từ 1 đến 5 là các đường phân cực catôt có nồng độ chất oxy hoá tăng dần. Khi nồng độ chất oxy hoá tăng từ 1 đến 2 thì điện thế ăn mòn và mật độ dòng ăn mòn tăng lên, ứng với từ *A* chuyển qua *B*. Ở nồng độ thứ ba thì đường catôt 3 có thể cắt đường anôt ở trạng thái thụ động *D*, trạng thái chuyển tiếp thụ động - hoạt động *x* và cuối cùng ở trạng thái hoạt động *C*, kim loại vẫn bị ăn mòn và tốc độ ăn mòn cũng như điện thế ăn mòn đều tăng tương ứng với điểm *C*.



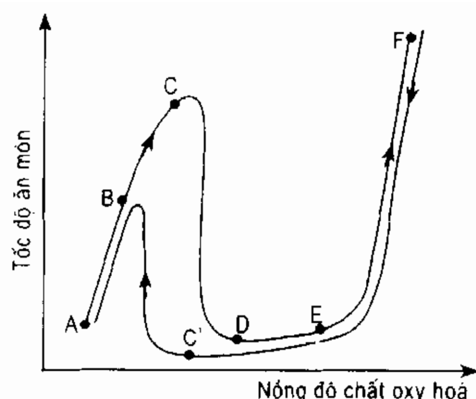

***Hình 2.30. Ảnh hưởng của nhiệt độ và [H⁺] đến sự thụ động***




***Hình 2.31. Ảnh hưởng của nồng độ chất oxy hoá đến sự ăn mòn hợp kim thụ động - hoạt động***

Ở nồng độ thứ tư, đường catôt chỉ cắt đường anôt ở điểm *E* trong trạng thái thụ động bền vững, tốc độ ăn mòn nhỏ và có giá trị bằng mật độ dòng thụ động $i_{t.đ}$. Ở nồng độ thứ năm, đường catôt cắt đường anôt ở khu vực quá thụ động (điểm *F*) tốc độ ăn mòn tăng lên.

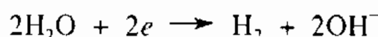
Hình 2.32 cho thấy khi giảm nồng độ chất oxy hoá trong quá trình nghịch thì đường cong thuận và nghịch gần như trùng nhau trong khu vực quá thụ động và thụ động (đoạn *FED*). Nhưng màng thụ động một khi đã hình thành thì lại đòi hỏi nồng độ thấp hơn để duy trì nó, đường cong nghịch sẽ đi theo tuyến DC'BA hơi khác với đường cong thuận.




***Hình 2.32. Ảnh hưởng của nồng độ chất oxy hoá đến tốc độ ăn mòn của kim loại và hợp kim***

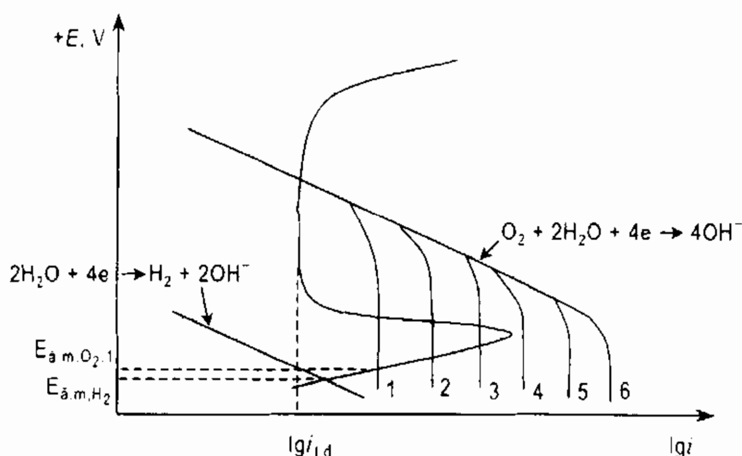
## 2.5.5.3. *Ảnh hưởng của tốc độ chảy dung dịch*

Hình 2.33 là sơ đồ đường cong phân cực của sự ăn mòn thép không gỉ trong dung dịch axit yếu như nước biển. Khi dung dịch được đuổi oxy thì chỉ có một phản ứng catôt duy nhất:



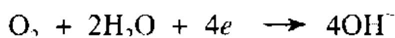
$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

và hợp kim bị ăn mòn ở trạng thái hoạt động.




***Hình 2.33. Ảnh hưởng của sự đuổi oxy và khuấy trộn đến tốc độ ăn mòn***

Đối với phần lớn kim loại, tốc độ thoát hydro rất thấp và tốc độ ăn mòn trong dung dịch trung tính đã đuổi oxy cũng rất thấp thậm chí ngay cả ở trạng thái hoạt động. Nhưng khi dung dịch được thông khí oxy thì sự phóng điện của oxy sẽ đóng vai trò chủ yếu:



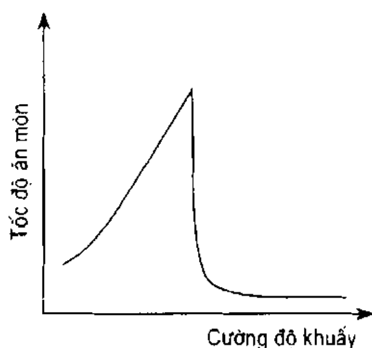
$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^-$$

Nếu bây giờ ta khuấy trộn dung dịch với tốc độ mạnh dần từ 1 đến 6 thì hình 2.33 cho thấy từ tốc độ 1 đến 3 tốc độ ăn mòn tăng lên, từ 4 đến 6 tốc độ ăn mòn giảm xuống và bằng $i_{td}$.

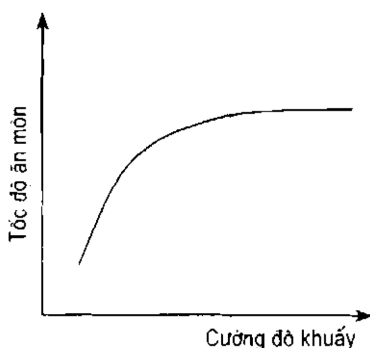
Hình 2.34 a, b cho thấy ảnh hưởng của sự khuấy trộn đến tốc độ ăn mòn.

Hình 2.34a là của thép không gỉ thụ động - hoạt động, hình 2.34b là của kim loại hoạt động.

Ta thấy với kim loại bị thụ động thì tốc độ ăn mòn lúc đầu tăng sau đó kim loại bị thụ động tốc độ ăn mòn giảm đột ngột. Với kim loại hoạt động thì tốc độ ăn mòn tăng đều khi tăng tốc độ dòng chảy.




***Hình 2.34a. Ảnh hưởng của khuấy trộn đến ăn mòn hợp kim thụ động***




***Hình 2.34b. Ảnh hưởng của khuấy trộn đến ăn mòn hợp kim hoạt động***

### 2.5.5.4. Ảnh hưởng của cấu tử hợp kim

Khi cho thêm các cấu tử hợp kim vào trong thép thì các điểm đặc trưng ($E_{p1}$, $E_{p2}$, $E_{pit}$, $E_{qtd}$, $i_{td}$) trên đường cong phân cực anôt sẽ thay đổi.

Dấu ↑ và ↓ chỉ biến thiên điện thế về phía âm và phía dương.

Dấu ← và → chỉ biểu thị sự giảm hay tăng mật độ dòng.

Dấu ↓↑ chứng tỏ có mâu thuẫn.

Ảnh hưởng đến điện thế pitting $E_{pit}$ được xem xét khi anion gây pitting là $Cl^-$.

**Bảng 2.1**

| Nguyên tố hợp kim hoá | $E_{p1}$ | $E_{p2}$ | $E_{pit}$ | $E_{qtd}$ | $i_{t.d}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Cr | ↑ | ↑ | ↓ | ↑ | ← |
| Ni | ↓↑ | ↓ | ↓ | ↓ | ← |
| Mo | ↓↑ | ↑ | ↓ | ↑ | → |
| Si | 0 | ↑ | ↓ | ↓ | ← |
| V | 0 | 0 | ↓ | ↑ | → |

### 2.5.6. Một số ứng dụng của sự thụ động

#### *2.5.6.1. Bảo vệ anôt*

Hiện tượng này là cơ sở của phương pháp bảo vệ anôt các kim loại có khuynh hướng bị thụ động. Nguyên tắc của phương pháp là phân cực anôt kim loại hay hợp kim bằng dòng điện ngoài sao cho điện thế của chúng nằm trong vùng thụ động. Cần lưu ý khống chế sao cho điện thế của kim loại và hợp kim không đạt tới điện thế quá thụ động làm cho chúng tiếp tục bị hoà tan anôt thành các ion có hoá trị cao hơn.

#### *2.5.6.2. Bảo vệ kim loại bằng các chất oxy hoá*

Nguyên tắc của phương pháp là dùng các chất oxy hoá có $E_{redox} > E_F$ và $|i^c_{redox}|_{E_F} > i_{t.h}$ làm cho kim loại hay hợp kim bị thụ động, tốc độ ăn mòn giảm xuống rất nhỏ (bằng $i_{t.d}$).

#### *2.5.6.3. Hợp kim hoá bằng kim loại catôt*

Nguyên tắc của phương pháp là hợp kim hoá kim loại có khuynh hướng bị thụ động bằng một lượng nhỏ kim loại có điện thế rất dương. Đặc điểm của các phụ gia đó (ví dụ Pt, Pd) là có quá thế rất nhỏ đối với phản ứng catôt xảy ra trên bề mặt của chúng. Do đó phân cực catôt rất nhỏ, đảm bảo để dòng $|i_c|$ có giá trị lớn hơn mật độ dòng tới hạn $i_{t.h}$ và điện thế của kim loại cần bảo vệ rơi vào vùng thụ động. Như vậy kim loại dường như được tự động giữ ở trạng thái thụ động, nếu vì một lý do gì đó trạng thái thụ động bị phá vỡ thì hoạt động của pin kim loại cần bảo vệ - phụ gia catôt lại khôi phục nó.

## 2.6. NHỮNG NHÂN TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN ĂN MÒN ĐIỆN HOÁ

### 2.6.1. Những nhân tố bên trong

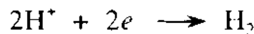
#### *2.6.1.1. Độ bền vững nhiệt động*

Độ bền vững nhiệt động được xác định bằng điện thế cân bằng $E^{cb}_{catôt}$ của quá trình catôt và $E^{cb}_{anôt}$ của quá trình anôt. Tốc độ ban đầu của sự ăn mòn $I^{bđ}_{ă.m}$ tính theo công thức:

$$I^{bđ}_{ă.m} = \frac{E^{cb}_{catôt} - E^{cb}_{anôt}}{R} \qquad (2.48)$$

$R$ - điện trở của pin ăn mòn (ở đây ta bỏ qua sự phân cực).

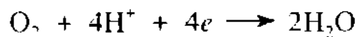
Các phản ứng catôt có thể là:



$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$$

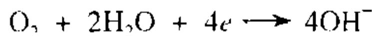
với thế điện cực cân bằng là:

$$E^{cb}_{catôt} = E^{cb}_{2H^+/H_2} = -0{,}059pH - 0{,}030.\lg P_{H_2}$$



$$O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$$

hoặc

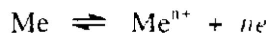


$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^-$$

với thế điện cực cân bằng là:

$$E^{cb}_{catôt} = E^{cb}_{O_2} = 1{,}23 - 0{,}059pH + 0{,}015.\lg P_{O_2}$$

Từ công thức (2.48), ta thấy rằng tất cả các kim loại có điện thế cân bằng anôt $E^{cb}_{anôt}$ âm hơn điện thế cân bằng catôt $E^{cb}_{catôt}$ đều bị ăn mòn:



$$Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne$$

Căn cứ vào điện thế thuận nghịch của điện cực hydro và oxy trong môi trường trung tính (pH = 7) và pH = 1 lần lượt là –0,415 V; 0,00 V; 0,815 V; 1,23 V, Tomasov N. D. chia kim loại thành 5 nhóm:

a) Những kim loại có điện thế điện cực tiêu chuẩn âm hơn –0,415 V được coi là không bền vững nhiệt động. Đó là các kim loại Na, Mg, Al, Zn... Chúng bị ăn mòn thậm chí ngay cả trong môi trường nước trung tính không chứa oxy và chất oxy hoá.

b) Những kim loại có –0,415 V < $E^0_{Me^{n+}/Me}$ < 0,00 V được coi là kém bền nhiệt động. Đó là Cd, Mn, Ni, Sn, Pb... Chúng bền trong môi trường trung tính không chứa oxy. Còn trong môi trường axit, chúng bị ăn mòn ngay cả khi không

chứa oxy.

c) Những kim loại có –0,00 V < $E^0_{Me^{n+}/Me}$ < 0,815 V được coi là có độ bền nhiệt động trung bình. Đó là Bi, Re, Cu, Rh, Ag... Chúng bền trong môi trường axit và trung tính không chứa oxy và chất oxy hoá.

d) Những kim loại có 0,815 V < $E^0_{Me^{n+}/Me}$ < 1,23 V được coi là rất bền nhiệt động. Đó là Pd, Ir, Pt. Chúng không bị ăn mòn trong môi trường trung tính thậm chí khi có mặt oxy.

e) Những kim loại có $E^0_{Me^{n+}/Me}$ > 1,23 V (ví dụ Au). Chúng bền trong môi trường axit có oxy. Chúng chỉ bị ăn mòn trong môi trường phức chất có chất oxy hoá.

***2.6.1.2. Thành phần và cấu trúc của hợp kim***

Trong công nghiệp ít khi dùng kim loại nguyên chất mà thường dùng hợp kim của chúng. Độ bền với ăn mòn của kim loại và hợp kim thường giảm xuống khi chúng chuyển từ trạng thái đồng thể sang dị thể. Một loại dị thể thường gặp là *tạp chất catôt nằm trong nền anôt* (tạp chất catôt có điện thế dương hơn của nền). Ví dụ trong gang tạp chất catôt là cacbua, graphit, trong dura thì đó là các liên kim $CuAl_2$. Trong hai trường hợp trên và trong đa số các trường hợp thì các tạp chất catôt đó làm tăng nhanh sự ăn mòn. Tuy nhiên những tạp chất gây thụ động kim loại có thể làm giảm tốc độ ăn mòn.

Những tạp chất anôt có điện thế âm hơn của kim loại nền thì hoặc là không ảnh hưởng lớn đến độ bền với ăn mòn (ví dụ, $Mg_2Si$ trong hệ Al–Mg–Si) hoặc gây ra ăn mòn cục bộ. Ví dụ, sự nghèo Cr trong khu vực lân cận các hạt của thép 12Cr18Ni9 gây nên sự ăn mòn giữa các tinh thể.

Trong hợp kim đồng thể thì độ bền với ăn mòn tăng lên đột ngột khi tăng thành phần của cấu tử có điện thế dương hơn. Đó là qui luật $n/8$ của Tamman, trong đó $n$ là số nguyên tử của nguyên tố bền với ăn mòn. Giá trị của $n$ phụ thuộc vào hệ thống dung dịch rắn và độ xâm thực của dung dịch. Nó có thể có các giá trị 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 trong 8 nguyên tử của hợp kim.

Ví dụ, hợp kim Fe–Cr với nguyên tử phần của Cr là 0,125 (tức với $n$ = 1 trong qui luật $n/8$) ứng với hợp kim có 1 nguyên tử Cr và 7 nguyên tử sắt bền trong axit $HNO_3$ có nồng độ bất kỳ ở 25°C.

Có thể chuyển đổi từ nguyên tử phần sang phần trăm trọng lượng theo công thức sau:

$$\%\ \text{trọng lượng} = \frac{n \times A^{\text{bền}}}{n \times A^{\text{bền}} + (8-n)A^{\text{nền}}} \times 100 \qquad (2.49)$$

trong đó $n$ - số nguyên tử của kim loại bền với ăn mòn;

$A^{\text{bền}}$ - trọng lượng nguyên tử của kim loại bền với ăn mòn;

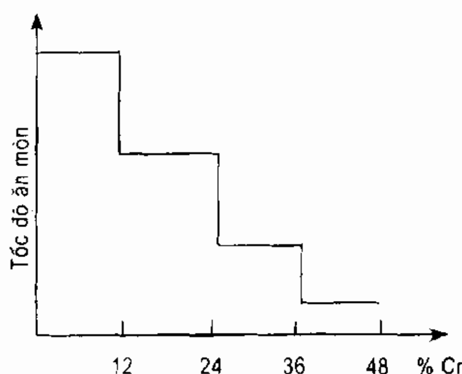
$A^{\text{nền}}$ - trọng lượng nguyên tử của kim loại nền.

Ví dụ hợp kim Fe–Cr với nguyên tử phần 0,125 ($n$ = 1) sẽ có phần trăm trọng lượng là:

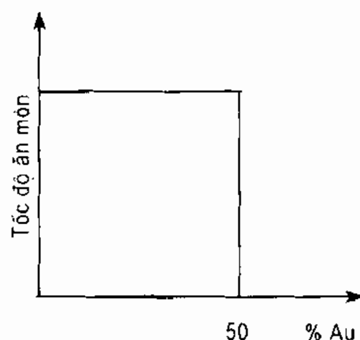
$$\%\ \text{trọng lượng Cr} = \frac{1 \times 52}{1 \times 52 + (8-1).56} \times 100 = 11{,}71\%$$

trong đó $A_{Cr}$ = 52; $A_{Fe}$ = 56.

Hình 2.35 a, b là minh hoạ định luật Tamman.




*Hình 2.35a. Sơ đồ minh hoạ định luật Tamman cho thép Fe–Cr*




*Hình 2.35b. Sơ đồ minh hoạ định luật Tamman cho hệ Cu–Au*

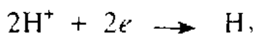
## 2.6.2. Những nhân tố bên ngoài (tác động của môi trường)

### *2.6.2.1. Ảnh hưởng của pH*

#### 2.6.2.1.1. Ảnh hưởng trực tiếp của pH

Điện thế của các phản ứng khử oxy và ion $H^+$ phụ thuộc vào pH của dung dịch.

Phản ứng khử:

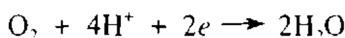


$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

có điện thế cân bằng $E^{cb}_{2H^+/H_2} = -0{,}059pH - 0{,}030\ lgP_{H_2}$.

Khi áp suất khí hydro $P_{H_2} = 1$ atm thì $E^{cb}_{2H^+/H_2} = -0{,}059pH$

Các phản ứng:



$$O_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$$



$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

có điện thế cân bằng giống nhau:

$$E^{cb}_{O_2} = 1{,}23 - 0{,}059pH + 0{,}015\ lgP_{O_2}$$

Khi áp suất khí oxy $P_{O_2} = 1$ atm thì $E_{O_2} = 1{,}23 - 0{,}059pH$.

Vì vậy khi pH thay đổi sẽ làm thay đổi tốc độ ăn mòn vì độ bền nhiệt động với ăn mòn của kim loại thay đổi ($E^{cb}_{catot}$ trong công thức (2.48) thay đổi).

**2.6.2.1.2. Ảnh hưởng gián tiếp của pH**

A. Ia. Satalov chia kim loại thành năm nhóm theo quan hệ giữa tốc độ ăn mòn và pH.

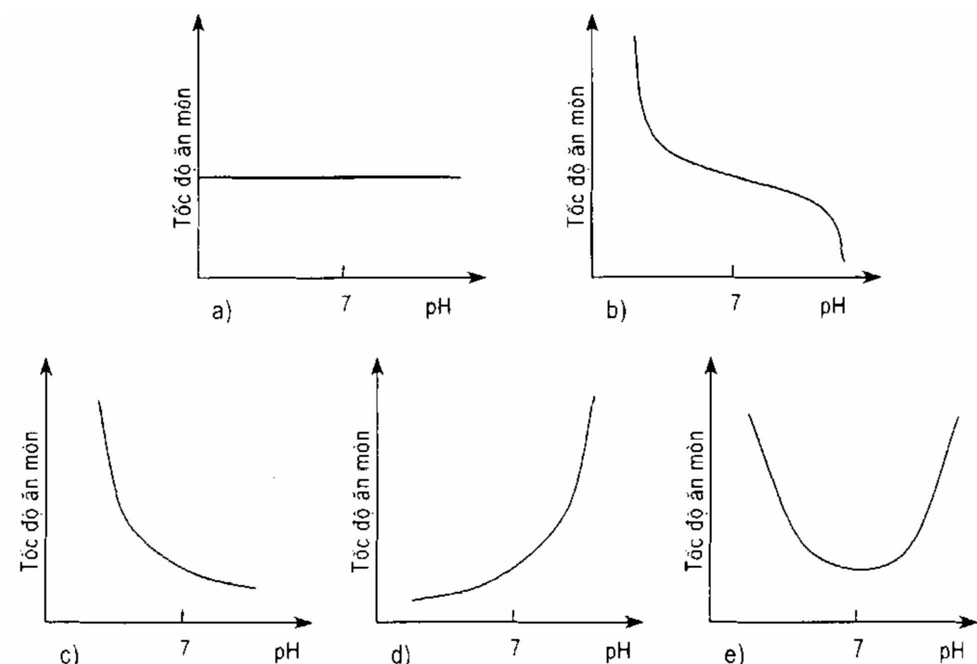
*Nhóm a*: gồm những kim loại bền trong môi trường axit và kiềm. Tốc độ ăn mòn không thay đổi theo pH (hình 2.36a) Au, Pt, Ag thuộc nhóm này.

*Nhóm b*: gồm những kim loại không bền trong môi trường axit, không đủ bền trong môi trường trung tính, nhưng bền trong môi trường kiềm mạnh (pH ≈ 12). Đó là những kim loại Mg, Mn và Fe (hình 2.36b). Các kim loại trên bền vì chúng tạo thành các hydroxyt không hoà tan trong môi trường kiềm, trừ sắt hydroxyt ở pH > 14 bị hoà tan thành ion ferrat.

*Nhóm c*: gồm những kim loại không bền trong môi trường axit, nhưng bền trong môi trường trung tính và kiềm. Co, Ni, Cd thuộc nhóm này. Màng oxyt của các kim loại này có tính bảo vệ cao (hình 2.36c).

*Nhóm d*: gồm những kim loại bền trong axit nhưng không bền trong môi trường kiềm như tantan (Ta), Mo, W. Các màng hydroxyt của các kim loại trên bị hoà tan trong môi trường kiềm (hình 2.36d).

*Nhóm e*: gồm những kim loại chỉ bền trong môi trường trung tính như Al, Zn, Sn, Pb. Những kim loại này tạo thành các hydroxyt lưỡng tính hoà tan tốt trong môi trường axit và kiềm (hình 2.36e).




***Hình 36. Các dạng phụ thuộc tốc độ ăn mòn vào pH***

Giá trị pH cực tiểu, tại đó kim loại không bị ăn mòn ở nhiệt độ 25°C như sau:

| Kim loại | Al | Pb | Sn | Zn | Fe |
|---|---|---|---|---|---|
| pH cực tiểu ở 25°C | 6.5 | 8 | 8,5 | 11,5 | 14 |

### 2.6.2.2. Ảnh hưởng của thành phần dung dịch

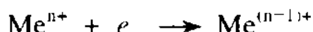
Nói chung đặc điểm của quá trình ăn mòn phụ thuộc chủ yếu vào thành phần anion của dung dịch. Tuy nhiên trong một số trường hợp các cation cũng có vai trò nhất định. Ta chia các ion trong dung dịch ăn mòn làm hai loại: chất kích hoạt và ức chế ăn mòn.

Các *anion - kích hoạt* thường có tác dụng kép. Một mặt nó phá huỷ trạng thái thụ động của kim loại hoặc ngăn cản sự hình thành trạng thái này. Đó là các anion $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$. Cơ chế tác dụng của các anion này là phá huỷ màng pha oxyt hoặc hấp phụ lên bề mặt kim loại đẩy oxy hấp phụ ra khỏi bề mặt chúng.

Mặt khác nó có thể tạo điều kiện cho sự ion hoá kim loại xảy ra một cách

dễ dàng bằng cách tạo phức với các ion kim loại. Do đó hoạt độ ion kim loại ở sát bề mặt giảm xuống, phân cực anôt giảm. Ví dụ, tốc độ hoà tan của đồng tăng lên khi có mặt $NH_3$ vì nó tạo thành ion phức đồng $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Các *cation - kích hoạt* là các ion kim loại có hoá trị thay đổi. Ví dụ, các ion $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Cu^{+}$, $Cu^{2+}$. Các ion hoá trị cao của sắt và đồng sẽ tham gia quá trình catôt nhận điện tử:



$$Me^{n+} + e \rightarrow Me^{(n-1)+}$$

Còn các ion hoá trị thấp của chúng có thể tác dụng với oxy:



$$4Me^{(n-1)+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Me^{n+} + 2H_2O$$

Vì độ hoà tan của các ion kim loại lớn hơn của oxy, nên chúng có thể làm tăng nhanh đáng kể quá trình catôt.

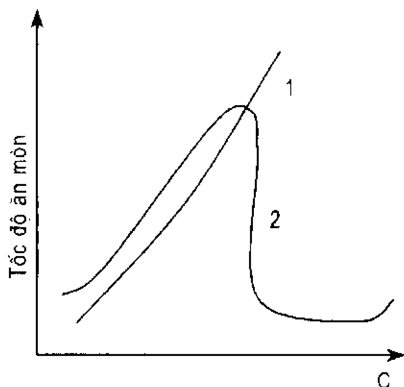
*Các anion - ức chế* tác dụng rất khác nhau đến quá trình ăn mòn.

Một mặt các *anion - chất oxy hoá* có thể chuyển kim loại vào trạng thái thụ động, do đó làm chậm quá trình anôt. Đó là các chất như $CrO_4^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, $NO_2^-$, $NO_3^-$, $MnO_4^-$. Chúng có thể làm chậm ăn mòn thép, hợp kim Al và hợp kim Mg.

Mặt khác một số anion có thể tác dụng với ion kim loại thành các hợp chất khó tan. Chúng tạo thành trên bề mặt kim loại một màng cản trở quá trình ion hoá kim loại và ngăn cản các chất khử cực (ví dụ, oxy) đến bề mặt kim loại.

Quá trình ăn mòn sắt sẽ bị kìm hãm khi có mặt các anion $OH^-$, $CO_3^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $SiO_3^{2-}$. Quá trình ăn mòn hợp kim Al bị $S^{2-}$, $SiO_3^{2-}$, $HPO_4^{2-}$ kìm hãm, hợp kim Mg bị $F^-$, $PO_4^{3-}$, $OH^-$ làm chậm, còn chì bị $F^-$, $SO_4^{2-}$ cản trở.

*Các cation - ức chế* tạo thành hydroxyt khó tan với ion hydroxyl là sản phẩm của quá trình catôt. Các cation đó là các ion sắt, magie, canxi, coban, thiếc, kẽm, mangan và crom. Đặc biệt sự ăn mòn sắt có thể bị kìm hãm khi có mặt ion kẽm, canxi, mangan. Trường hợp trong dung dịch ăn mòn có




***Hình 2.37. Ảnh hưởng của nồng độ axit đến sự ăn mòn sắt:***
1- axit không oxy hoá (HCl);
2- axit oxy hoá ($HNO_3$)

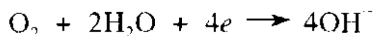
những muối mà các ion của chúng không có tính hoạt hoá hay ức chế thì nồng độ của các muối đó cũng ảnh hưởng đến sự ăn mòn.

Nồng độ muối tăng lên, đầu tiên tốc độ ăn mòn tăng lên, sau đó giảm xuống. Ta giải thích là đầu tiên độ dẫn điện của môi trường ăn mòn tăng lên khi tăng nồng độ muối. Nhưng nồng độ muối tăng lên tiếp thì độ hoà tan oxy giảm xuống do đó tốc độ ăn mòn giảm xuống.

Hình 2.37 cho thấy ảnh hưởng của nồng độ axit đến sự ăn mòn sắt trong HCl (1) và $HNO_3$ (2). Ta thấy rằng tăng nồng độ HCl tốc độ ăn mòn tăng lên vì ion $Cl^-$ là chất kích hoạt. Trong $HNO_3$ thì lúc đầu tốc độ ăn mòn tăng lên khi tăng nồng độ $HNO_3$. Nhưng khi nồng độ đạt 35 ÷ 40% thì sắt bắt đầu bị thụ động, tốc độ ăn mòn giảm xuống đột ngột và chỉ khi nồng độ $HNO_3$ gần 100% thì sự thụ động mới bị phá huỷ. Trong axit $H_2SO_4$ cũng xảy ra hiện tượng tương tự. Sắt bắt đầu bị thụ động ở nồng độ 50 ÷ 55%.

### *2.6.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ oxy*

Quá trình catôt trong ăn mòn nhiều khi là quá trình khử oxy:



$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

Vì vậy tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào nồng độ oxy hoà tan trong dung dịch. Khi tăng nồng độ oxy hoà tan thì tốc độ ăn mòn tăng do tăng mật độ dòng giới hạn:

$$i_{L\,O_2} = -4F\frac{D}{\delta}C^0_{O_2}$$

$D$ - hệ số khuếch tán;

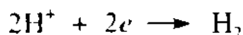
$\delta$ - chiều dày lớp khuếch tán;

$C^0_{O_2}$ - nồng độ oxy hoà tan trong dung dịch.

Tuy nhiên khi nồng độ oxy vượt quá một giới hạn nào đó thì kim loại hoặc hợp kim lại bị thụ động. Ví dụ, hợp kim Fe-Cr sẽ bị thụ động khi $C^0_{O_2} \geq 0{,}7$ ml/l dung dịch.

### *2.6.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ*

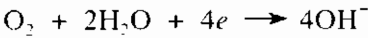
Trong trường hợp quá trình catôt là:



$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

thì tốc độ ăn mòn tăng lên theo nhiệt độ vì quá thế hydro $\eta_{H_2}$ giảm.

Khi quá trình catôt là sự khử oxy:

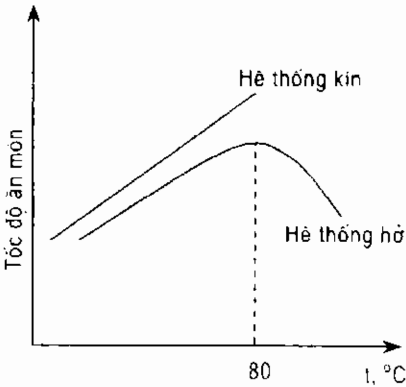


$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

thì có hai trường hợp sẽ xảy ra:

- Nếu là hệ thống kín, oxy không bị mất mát khi tăng nhiệt độ thì tốc độ ăn mòn tăng lên do tăng khuếch tán oxy ($i_{L,O_2}$ tăng) (hình 2.38).

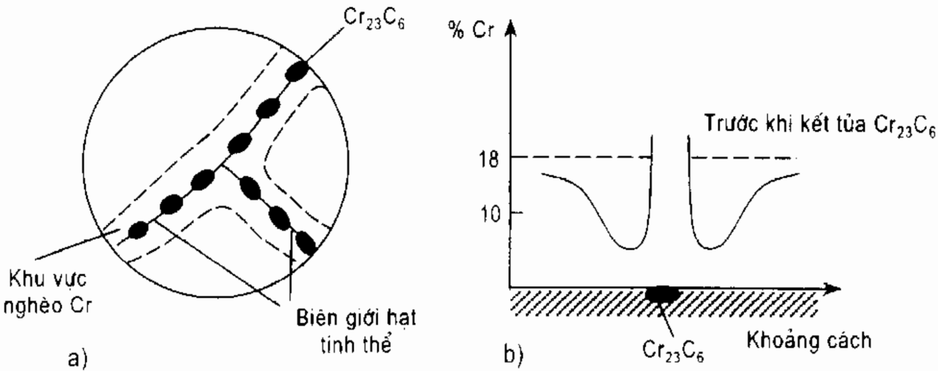
- Nếu hệ thống hở để thoát oxy ra ngoài thì tốc độ ăn mòn tăng đến tận nhiệt độ 80°C, sau đó giảm xuống và tốc độ ăn mòn sẽ rất nhỏ ở nhiệt độ sôi của dung dịch.




***Hình 2.38. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ ăn mòn***

### *2.6.2.5. Ảnh hưởng của gia công nhiệt*

Sự gia công nhiệt có ảnh hưởng rất lớn đến tốc độ ăn mòn. Ví dụ, hợp kim Cr18Ni10 được nung đến nhiệt độ cao, rồi làm nguội từ từ thì cacbon sẽ kết tủa ở biên giới giữa các hạt dưới dạng crom cacbua $Cr_{23}C_6$ vì Cr và C ở trạng thái rắn có đủ thời gian để khuếch tán. Một vùng nghèo crom sẽ hình thành ở gần biên giới các hạt, do đó vùng biên giới hạt sẽ bị ăn mòn (hình 2.39).




***Hình 2.39. Ăn mòn tinh giới của hợp kim chứa Cr:***

a) sơ đồ biên giới hạt tinh thể (tinh giới);

b) biến thiên thành phần Cr ở khu vực biên giới hạt tinh thể

### *2.6.2.6. Ảnh hưởng của gradient nhiệt độ*

Gradient nhiệt độ trên một thanh kim loại sẽ gây nên một gradient điện thế giữa phần nóng và lạnh của nó. Theo định luật Nernst:

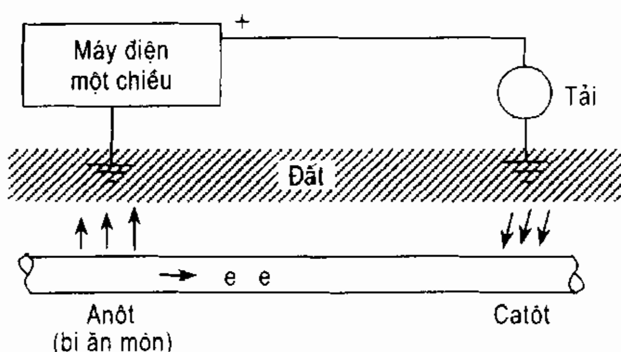
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

trong đó $E^0$ - điện thế điện cực tiêu chuẩn;

$a_{ox}$, $a_{red}$ - hoạt độ của dạng oxy hoá và khử.

thì vùng lạnh sẽ có điện thế âm hơn và sẽ là anôt so với vùng nóng. Do đó vùng lạnh sẽ bị ăn mòn.

### *2.6.2.7. Dòng điện lạc*




***Hình 2.40. Sơ đồ hoạt động của dòng điện lạc***

Khi ta nối đất một máy điện một chiều thì có thể có một dòng điện đi qua nền đất (hình 2.40). Nếu các ống dẫn hoặc thiết bị kim loại được chôn trong đất gần các máy điện này thì dòng điện có thể đi qua chúng vì điện trở của chúng nhỏ hơn của đất. Ta gọi dòng điện này là *dòng điện lạc* (vì đi lạc đường).

Nơi dòng điện đi ra (dòng điện tử *e* đi ngược lại) sẽ là anôt, thiết bị kim loại (ống dẫn) bị ăn mòn mạnh.



$$Me \longrightarrow Me^{n+} + ne$$

Trường hợp này thường được xảy ra trên các đường ống đặt cạnh đường xe lửa chạy điện.

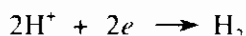
Một dòng điện có cường độ 1 A đi qua đường ống thép trong 1 năm có thể hoà tan:

$$\frac{1 \times 24 \times 365 \times 28}{26{,}8 \times 1000} = 9,152 \text{ kg thép}$$

Trong công thức trên thì 28 là đương lượng gam của thép (Fe)

$$26{,}8 \text{ Ah} = 96500 \text{ C} = 1 \text{ Faraday}$$

Nơi dòng điện đi vào sẽ là catôt và tại đó sẽ xảy ra các phản ứng:



$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$$

hoặc



$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^-$$

Vùng catôt sẽ có thoát khí và bị kiềm hoá gây hư hại các lớp sơn phủ hoặc bịt bọc bảo vệ kim loại khỏi bị ăn mòn, do đó kim loại càng bị phá huỷ mạnh.

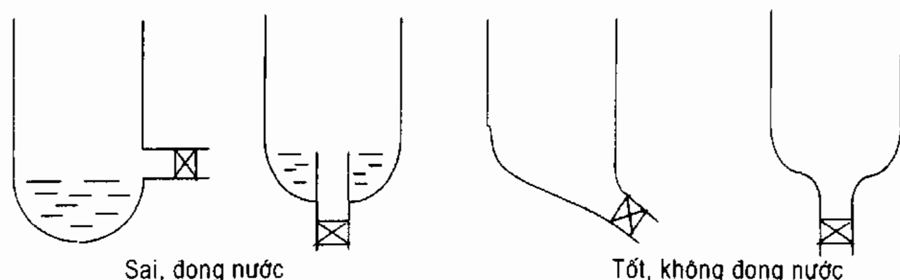
### *2.6.2.8. Ảnh hưởng của sự lắp ráp thiết bị*

Lắp ráp thiết bị không đúng quy cách cũng sẽ gây ăn mòn. Cần tránh những vấn đề sau:

- Tránh tạo thành các cặp pin galvanic giữa các kim loại khác nhau. Khi cần phải ghép các kim loại có điện thế cực khác nhau chúng ta phải có cách điện giữa chúng.

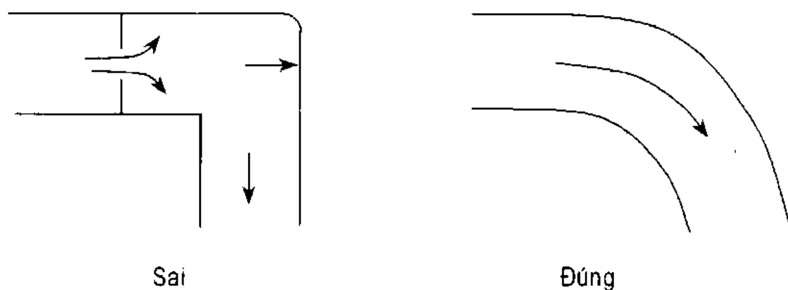
- Tránh tạo thành khe hở giữa các mối lắp ghép để tránh ăn mòn khe. Nếu có khe hở thì bịt bằng mat tit kỵ nước hoặc bằng mối hàn.

- Tránh gây đọng nước, bùn gây nên thông khí không đều. Hình 2.41 cho ta thấy những trường hợp lắp ghép đúng, sai.




***Hình 2.41. Ảnh hưởng của vị trí đặt van thoát nước***

- Tránh đổi chiều chuyển động chất lỏng đột ngột, van quá nhỏ hay bất thường vì chúng sẽ tạo nên những vùng chảy xoáy tạo điều kiện xảy ra sự ăn mòn - mài mòn (hình 2.42).



Sai

Đúng

***Hình 2.42. Ảnh hưởng của chiều chuyển động chất lỏng***

- Tránh những điểm nóng và gradient nhiệt độ tạo thành các pin.

*Chương 3*

# CÁC DẠNG ĂN MÒN KIM LOẠI

Để tiện lợi ta phân loại ăn mòn theo *dạng biểu hiện* của nó. Cơ sở của phương pháp phân loại là *vẻ bên ngoài* của kim loại bị ăn mòn được quan sát *bằng mắt thường* (đôi khi cũng cần phóng đại).

## 3.1. ĂN MÒN ĐỀU

Là dạng ăn mòn phổ biến, tốc độ ăn mòn như nhau trên toàn bộ bề mặt kim loại, kim loại trở nên mỏng hơn sau quá trình bị ăn mòn. Ví dụ một mẫu thép nhúng trong axit $H_2SO_4$ loãng. Mặc dù lượng kim loại bị ăn mòn rất lớn nhưng ăn mòn đều ít nguy hiểm vì ta có thể dự đoán trước trong thiết kế thiết bị.

## 3.2. ĂN MÒN GALVANIC

Ăn mòn do tiếp xúc hai kim loại khác nhau, xảy ra khi kim loại hoặc hợp kim có thành phần khác nhau được tiếp xúc với nhau và được nhúng trong dung dịch chất điện giải.

Kim loại có điện thế âm hơn sẽ bị ăn mòn. Ví dụ một đinh ốc bằng thép sẽ bị ăn mòn khi tiếp xúc với đồng thau trong môi trường nước biển.

Muốn dự đoán kết quả ăn mòn của các cặp kim loại trong pin ăn mòn thì không nên so sánh điện thế điện cực tiêu chuẩn mà phải so sánh các điện thế ăn mòn của kim loại hay hợp kim trong môi trường làm việc của chúng. Ví dụ, trong môi trường nước biển nhân tạo với pH = 7,5 có bão hoà không khí và khuấy trộn ta có các điện thế ăn mòn $E_{ă.m}$ như trong bảng 3.1.

Tuy nhiên điện thế $E_{ă.m}$ ở trên chỉ cho biết khả năng kim loại có bị ăn mòn hay không, mà không cho biết tốc độ ăn mòn. Vì vậy muốn biết tốc độ ăn mòn của kim loại ta phải có hiểu biết về nhiều yếu tố khác.

**Bảng 3.1. Điện thế ăn mòn trong nước biển nhân tạo**

| Kim loại | $E_{ăm}$/NHE, V | Kim loại | $E_{ăm}$/NHE, V |
|---|---|---|---|
| Au | 0,243 | Pb (99,9%) | −0,259 |
| Ag | 0,149 | Sn (98,5%) | −0,284 |
| Ni | 0,046 | Thép cacbon | −0,335 |
| Đồng thau (63% Cu) | 0,013 | Al (Cu, Mg) | −0,339 |
| Cu | 0,010 | Cd | −0,519 |
| Thép 18Cr8Ni | −0,045 | Al (99,5%) | −0,667 |
| Ti | −0,111 | Al (Mg, Si) | −0,785 |
| | | Zn 98% | −0,809 |
| | | Mg | −1,355 |

*Chú thích*: NHE là điện cực so sánh hydro tiêu chuẩn.

### 3.2.1. Cặp pin kim loại bị ăn mòn – kim loại trơ

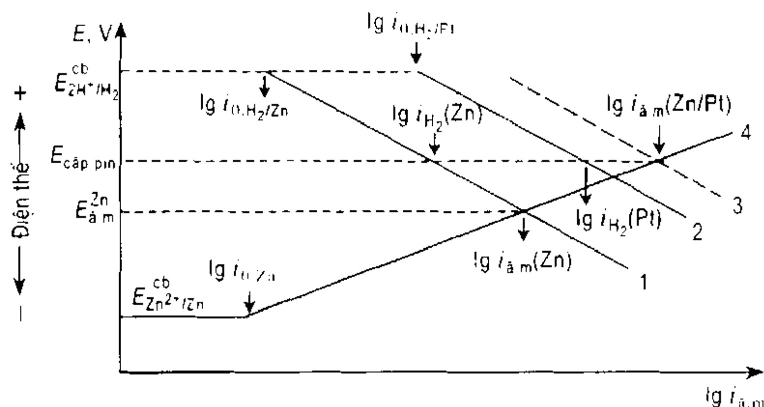
Ta lấy ví dụ Zn – Pt. Khi nhúng cặp pin Zn – Pt trong dung dịch axit loãng ta thấy một số hiện tượng sau:

– Điện thế ăn mòn của kẽm $E^{Zn}_{ăm}$ dịch chuyển về phía dương hơn.

– Tốc độ ăn mòn của kẽm tăng lên.

– Tốc độ thoát hydro trên kẽm giảm xuống.

Các hiệu ứng trên có thể giải thích bằng đồ thị hình 3.1.




**Hình 3.1. Sơ đồ phân cực của cặp pin Zn – Pt trong dung dịch axit loãng:**

1- khử hydro trên kẽm: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$; 2- khử $H^+$ trên Pt: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$;

3- khử $H^+$ tổng cộng (cả trên kẽm lẫn Pt); 4- hoà tan anôt kẽm

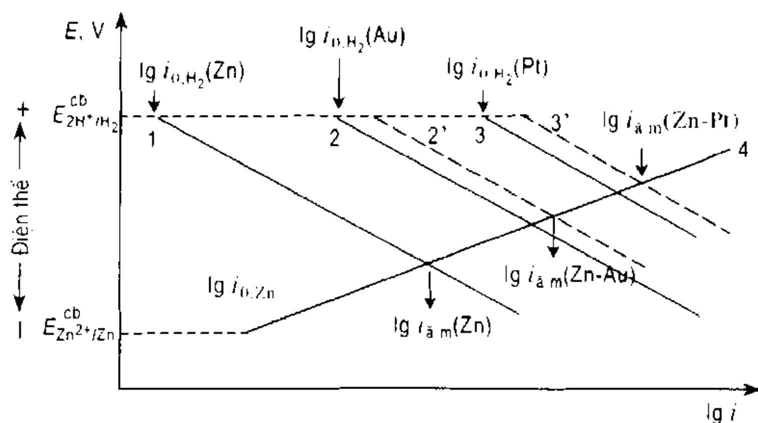
Từ đồ thị hình 3.1 ta thấy $E_{cặp\ pin}$ (Zn - Pt) dịch chuyển về phía dương hơn, $i_{ăm}$ trên cặp pin lớn hơn trên kẽm tức là:

$$i_{ăm}\ (Zn/Pt) > i_{ăm}\ (Zn)$$

$$E_{cặp\ pin}\ (Zn - Pt) > E_{ăm}^{Zn}$$

### 3.2.2. Ảnh hưởng của mật độ dòng trao đổi

Điện thế điện cực tiêu chuẩn của vàng $E^0_{Au^{3+}/Au}$ = 1,498 V của platin là $E^0_{Pt^{2+}/Pt}$ = 1,2 V. Vì vậy ta có thể nghĩ rằng kẽm sẽ bị ăn mòn nhiều hơn trong cặp Zn – Au so với cặp Zn – Pt. Nhưng thực tế thì ngược lại. Hình 3.2 cho ta thấy vì sao xảy ra hiện tượng trên. Trên hình này ta thấy mật độ dòng trao đổi $i_{0,H_2}$(Au) của hydro trên vàng nhỏ hơn của hydro trên platin $i_{0,H_2}$(Pt), do đó đường phân cực catôt của sự khử $H^+$ trên vàng cắt đường phân cực anôt của sự hoà tan kẽm ở điện thế âm hơn và dòng ăn mòn nhỏ hơn.




***Hình 3.2. Ảnh hưởng của mật độ dòng trao đổi trên các cặp pin Zn – Pt, Zn – Au đến tốc độ ăn mòn Zn trong dung dịch axit loãng:***

1- đường phân cực catôt khử $H^+$ trên kẽm;

2- đường phân cực catôt khử $H^+$ trên vàng;

2'- đường phân cực catôt tổng khử $H^+$ trên kẽm và vàng;

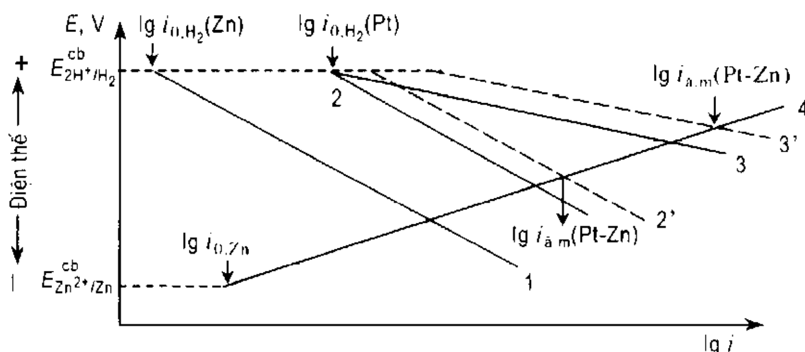
3- đường phân cực catôt khử $H^+$ trên platin;

3'- đường phân cực catôt tổng khử $H^+$ trên kẽm và platin;

4- đường phân cực anôt hoà tan kẽm

### 3.2.3. Ảnh hưởng của diện tích bề mặt điện cực

Tăng diện tích catôt sẽ làm giảm phân cực catôt và cắt đường phân cực anôt ở $\lg i_{ă.m}$ lớn hơn.




***Hình 3.3. Ảnh hưởng của sự tăng bề mặt catôt Pt đến tốc độ ăn mòn Zn trong cặp pin Zn – Pt:***

1- đường phân cực catôt của sự khử $H^+$ trên Zn;

2- đường phân cực catôt của sự khử $H^+$ trên Pt khi diện tích $S_{Pt}$ nhỏ;;

2'- đường phân cực catôt tổng của sự khử $H^+$ trên Pt khi diện tích $S_{Pt}$ nhỏ và trên kẽm;

3- đường phân cực catôt của sự khử $H^+$ trên Pt khi diện tích $S'_{Pt}$ lớn ($S'_{Pt} >> S_{Pt}$);

3'- đường phân cực catôt tổng khử $H^+$ trên kẽm và Pt khi $S'_{Pt}$ lớn;

4- đường phân cực anôt hoà tan kẽm

### 3.2.4. Ảnh hưởng của khoảng cách

Tốc độ ăn mòn tiếp xúc thường lớn nhất ở gần nơi tiếp xúc giữa hai kim loại. Xa nơi tiếp xúc tốc độ ăn mòn giảm dần. Khu vực bị ăn mòn tiếp xúc phụ thuộc vào độ dẫn điện của dung dịch. Trong dung dịch có điện trở cao hoặc nước sạch, khu vực bị ăn mòn rất nhỏ chỉ như một rãnh hẹp.

### 3.2.5. Cặp pin kim loại bị ăn mòn – kim loại bị ăn mòn

(cả hai kim loại đều bị ăn mòn, không kim loại nào được coi là trơ)

Giả sử ta có cặp pin gồm hai kim loại M và N. Cả hai đều có khả năng bị ăn mòn theo các phản ứng:

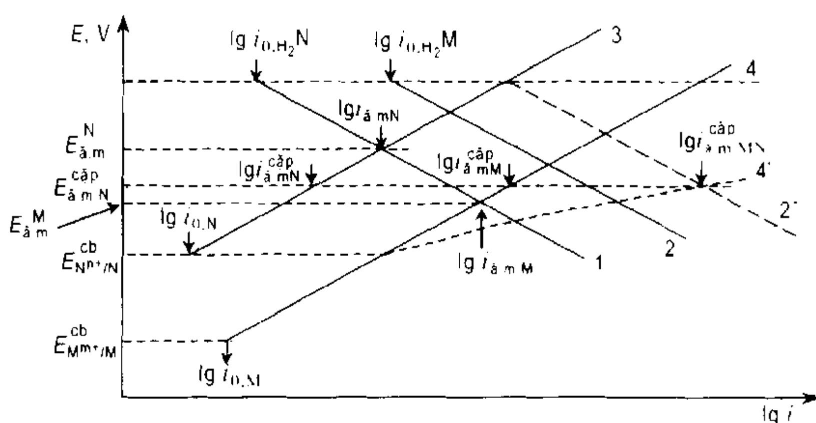


$$N \longrightarrow N^{n+} + ne$$



$$M \longrightarrow M^{m+} + me$$

Khi ghép chúng với nhau (hình 3.4) thì ta thấy cả hai kim loại đều bị ăn mòn nhưng với tốc độ khác nhau.




*Hình 3.4. Sơ đồ phân cực của cặp pin M – N:*

1- khử $H^+$ trên N;

2- khử $H^+$ trên M;

2'- khử $H^+$ tổng trên M và N;

3- hoà tan N → $N^{n+}$ + *ne*;

4- hoà tan M → $M^{m+}$ + *me*;

4'- đường hoà tan tổng của M và N

Ta thấy tốc độ ăn mòn của kim loại N khi ghép cặp $i^{cặp}_{ă.m.N}$ nhỏ hơn tốc độ ăn mòn khi chưa ghép cặp $i_{ă.m.N}$, ngược lại tốc độ ăn mòn của kim loại M khi ghép cặp $i^{cặp}_{ă.m.M}$ lại lớn hơn khi chưa ghép cặp $i_{ă.m.M}$.

Ta cũng thấy rằng điện thế cân bằng $E^{cb}_{M^{m+}/M}$ âm hơn $E^{cb}_{N^{n+}/N}$.

*Vậy khi ghép cặp hai kim loại bị ăn mòn thì kim loại nào có điện thế cân bằng $E^{cb}$ dương hơn sẽ có tốc độ ăn mòn nhỏ hơn khi chưa ghép cặp, ngược lại kim loại nào có điện thế điện cực cân bằng $E^{cb}$ âm hơn sẽ có tốc độ ăn mòn lớn hơn khi chưa ghép cặp.*

### 3.2.6. Biện pháp phòng tránh ăn mòn galvanic

Biện pháp này bao gồm:

a) Khi lắp ghép các kim loại với nhau cần chọn các kim loại có điện thế điện cực càng gần nhau càng tốt.

b) Cố gắng tránh hiệu ứng anôt bé, catôt lớn.

c) Cách điện các kim loại khác nhau khi có thể, ví dụ, lắp các miếng đệm cách điện hoặc sơn phủ bịt bọc ở những nơi cho phép.

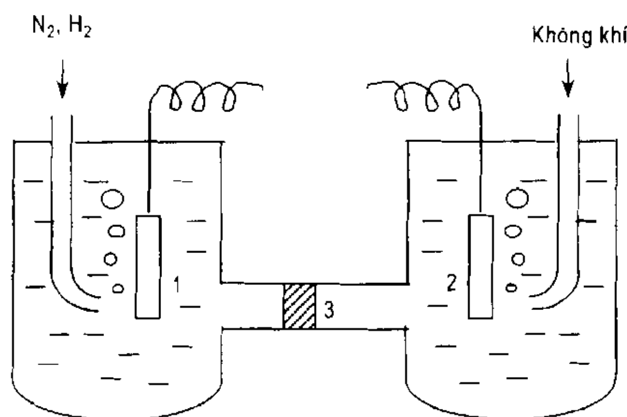
d) Thiết kế sao cho dễ thay phần anôt.

e) Đặt một kim loại thứ ba có điện thế âm hơn hai kim loại lắp ghép (bảo vệ catôt).

### 3.3. PIN NỒNG ĐỘ VÀ SỰ ĂN MÒN DO THÔNG KHÍ KHÔNG ĐỀU

Các loại pin nồng độ đều ảnh hưởng đến sự ăn mòn.

#### 3.3.1. Pin do thông khí không đều

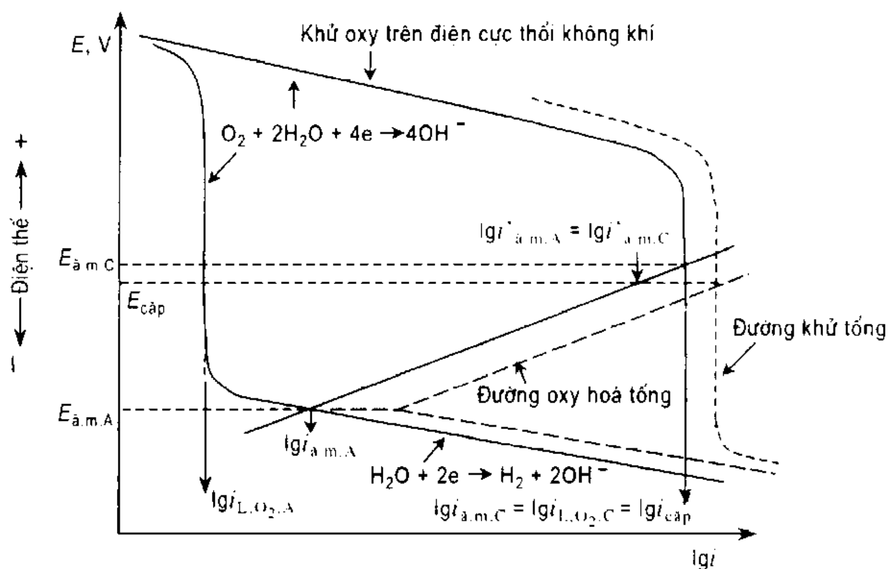



***Hình 3.5. Pin thông khí không đều:***

1, 2- điện cực sắt; 3- màng ngăn

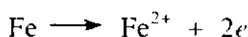
Hình 3.5 mô tả một pin thông khí không đều gồm hai điện cực sắt *1*, *2* giống hệt nhau nhúng trong dung dịch 0,1 N NaCl. Hai buồng của pin cách nhau bởi một màng ngăn. Một buồng thổi $H_2$, $N_2$, một buồng thổi không khí ($O_2$, $N_2$).

Hình 3.6 là sơ đồ điện thế hỗn hợp của hệ thống gồm hai điện cực Fe giống hệt nhau, có cùng diện tích.




***Hình 3.6. Điện thế hỗn hợp của pin thông khí không đều với hai điện cực sắt giống hệt nhau (giả thiết dòng điện phân bố đều)***

**a) Khi hai điện cực chưa nối với nhau** thì bên thổi khí $N_2$, $H_2$ sẽ có điện thế ăn mòn (hỗn hợp) $E_{ă.m.A}$, tại đó có phản ứng anôt là:



$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$$

và phản ứng catôt là:

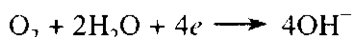


$$H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^- + H_2$$

Vì khi thổi khí $H_2$, $N_2$ thì nồng độ oxy trong dung dịch rất thấp nên mật độ dòng giới hạn của oxy $i_{L.O_2.A}$ trên điện cực rất nhỏ, dòng catôt chủ yếu là khử nước thành $H_2$.

Bên thổi không khí vẫn có phản ứng anôt là: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ và đường phân cực anôt cũng trùng với bên thổi $N_2$, $H_2$.

Nhưng phản ứng catôt khử oxy trở thành chủ yếu:



$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^-$$

Tốc độ ăn mòn khi chưa nối điện cực bị khống chế bởi sự khuếch tán oxy, cụ thể là bởi mật độ dòng giới hạn khử oxy $i_{L.O_2.C}$ tại điện cực thổi không khí.

Điện thế ăn mòn, khi chưa nối các điện cực, ở bên thổi không khí là $E_{ă.m.C}$.

**b) Khi hai điện cực nối với nhau** thì diện tích anôt và dòng điện anôt gấp đôi, nhưng mật độ dòng catôt vẫn bị khống chế bởi mật độ dòng giới hạn của oxy bên thổi khí, còn của bên thổi $N_2$, $H_2$ thì không đáng kể.

Điện thế của cặp pin sẽ là $E_{cặp}$ nằm giữa $E_{ă.m.A}$ và $E_{ă.m.C}$.

Dòng điện ăn mòn bên thổi $N_2$, $H_2$ (anôt) tăng từ $i_{ă.m.A}$ lên $i'_{ă.m.A}$ còn dòng điện ăn mòn tại catôt (bên thổi không khí) giảm từ $i_{ă.m.C}$ xuống $i'_{ă.m.C} = i'_{ă.m.A}$ (hình 3.6).

Như vậy là không có sự khác nhau về mật độ dòng ăn mòn giữa bên anôt (thổi $N_2$, $H_2$) và catôt (thổi không khí).

Thực ra thì phân bố dòng điện không đều, dòng điện anôt thường tập trung gần biên giới tiếp xúc vì rằng phân cực anôt thường nhỏ hơn phân cực catôt.

Sự khác nhau giữa tốc độ ăn mòn ở anôt và catôt khi nối ngắn mạch lại càng trở nên trầm trọng vì có sự thay đổi nồng độ theo thời gian. Thật vậy, quá trình khử oxy $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ ở khu vực điện cực thổi không khí (catôt) làm tăng pH (vì giải phóng $OH^-$). Quá trình hoà tan anôt của sắt: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ tại vùng thổi $N_2$, $H_2$ (anôt) ngược lại làm giảm pH do sự thuỷ phân $Fe^{2+}$ theo phản ứng:



$$Fe^{2+} + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$$

Tăng pH làm tăng thụ động catôt (điện cực được thổi không khí) còn giảm pH (tăng độ axit) làm anôt (điện cực được thổi $N_2$, $H_2$) hoạt động hơn.

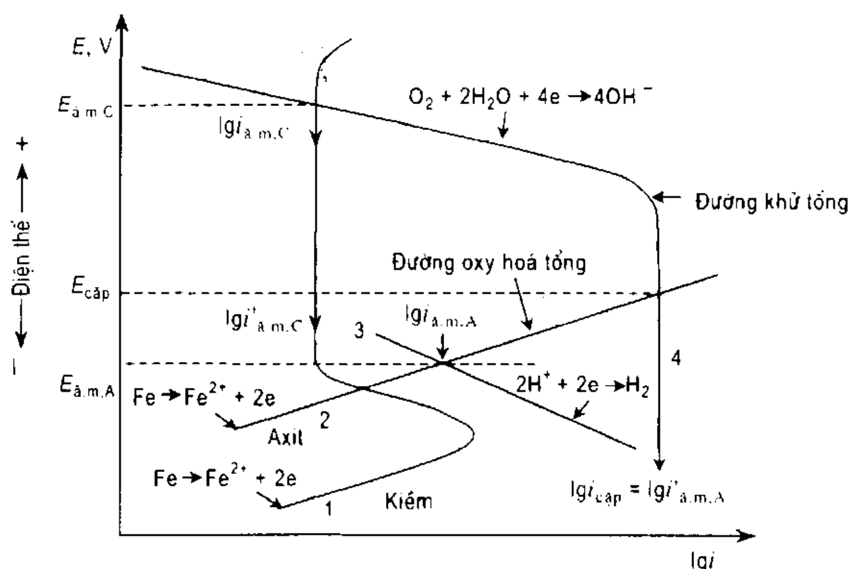
Hình 3.7 cho thấy khi chưa nối cặp pin trên anôt (vùng thổi $N_2$, $H_2$) ta có điện thế ăn mòn $E_{ă.m.A}$ và mật độ dòng điện ăn mòn $i_{ă.m.A}$, còn trên catôt (vùng thổi không khí) ta có $E_{ă.m.C}$ và $i_{ă.m.C}$.

Khi nối cặp pin thì đường oxy hoá tổng *2* của anôt cắt đường khử tổng *4* tại điện thế $E_{cặp}$ và mật độ dòng $i_{cặp} = i'_{ă.m.A}$, còn trên catôt bị thụ động (vùng thổi không khí) tại điện thế của cặp pin $E_{cặp}$, mật độ dòng điện ăn mòn là $i'_{ă.m.C}$.

Như vậy là khi nối cặp pin thì trên anôt (vùng thổi $N_2$, $H_2$) tốc độ ăn mòn tăng từ $i_{ă.m.A}$ khi chưa nối cặp pin lên $i'_{ă.m.A}$ khi nối cặp pin. Còn trên catôt (vùng thổi không khí) thì mật độ dòng điện ăn mòn vẫn không thay đổi khi nối cặp $i_{ă.m.C} = i'_{ă.m.C}$.

Tốc độ ăn mòn trên vùng anôt lớn hơn trên vùng catôt rất nhiều khi nối cặp pin.

$$i'_{ă.m.A} >> i'_{ă.m.C}$$




***Hình 3.7. Điện thế hỗn hợp của pin thông khí không đều trên điện cực sắt với vùng catôt kiềm hoá bị thụ động và vùng anôt bị axit hoá:***

1- oxy hoá sắt trên vùng catôt bị kiềm hoá và bị thụ động;

2- oxy hoá sắt trên vùng anôt (thổi $N_2$, $H_2$) bị axit hóa;

3- khử $H^+$ trên anôt (vùng thổi $N_2$, $H_2$);

4- khử oxy trên catôt (vùng thổi không khí).

### 3.3.2. Ăn mòn khe

Ăn mòn khe (crevice corrosion) là sự tăng ăn mòn trong các khe kẽ giữa các kim loại tiếp xúc, thậm chí cả những nơi tiếp xúc không khít các kim loại và vật liệu phi kim trơ với ăn mòn.

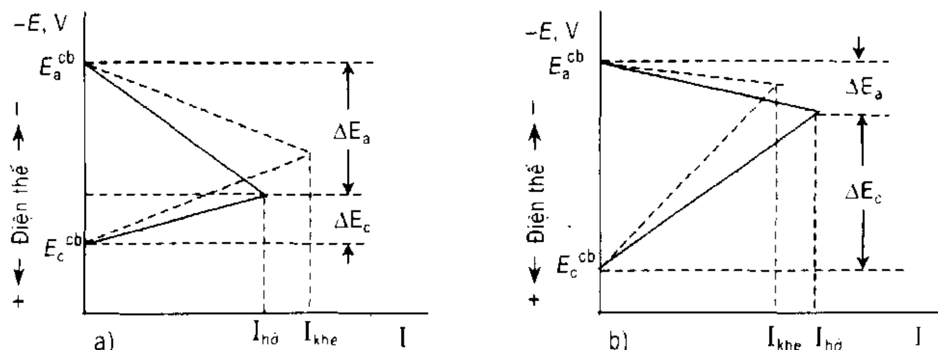
Các kim loại hay hợp chất bị thụ động rất nhạy cảm với ăn mòn khe: thép không gỉ chứa Cr, thép Cr – Ni, các hợp kim Al và Mg...

Nguyên nhân gây ăn mòn khe là do oxy khó thâm nhập vào các khe, biến thiên pH dung dịch trong khe và hình thành cặp pin ăn mòn dạng khe – bề mặt hở.

Sự khó thâm nhập oxy sẽ làm cho quá trình catôt bị kìm hãm, do đó điện thế điện cực của kim loại trong lỗ giảm xuống và quá trình anôt trở nên dễ dàng hơn.

Tuỳ theo cơ chế của sự ăn mòn điện hoá, sự khó thâm nhập của oxy có thể làm tăng hay giảm tốc độ ăn mòn trong khe.

Nếu tốc độ ăn mòn bị khống chế bởi quá trình anôt $\Delta E_a >> |\Delta E_c|$ thì sự khó thâm nhập oxy sẽ làm tăng ăn mòn trong khe (hình 3.8a)




***Hình 3.8. Ảnh hưởng của khống chế anôt (a) và catôt (b) đến tốc độ ăn mòn trong khe:***

đường liền ứng với bề mặt hở; đường đứt ứng với trong khe

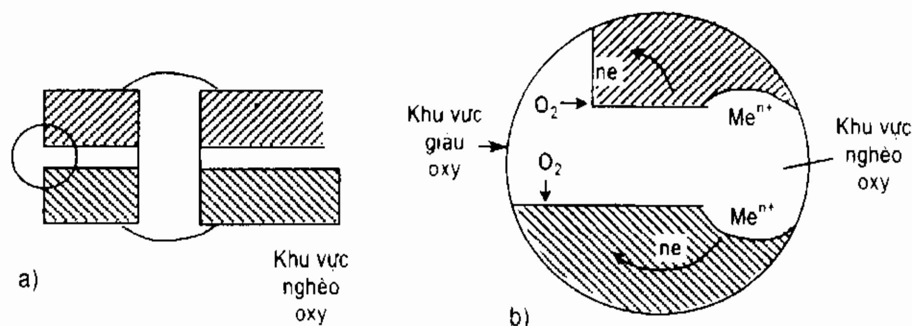
Nếu tốc độ ăn mòn bị khống chế bởi quá trình catôt $|\Delta E_c| >> \Delta E_a$ thì sự khó thâm nhập oxy sẽ làm giảm tốc độ ăn mòn trong khe (hình 3.8b).

Thật vậy, tốc độ ăn mòn của các kim loại như Fe, Zn, hợp kim nhôm như Al-Zn-Mg-Cu hoặc Al-Cu bị khống chế bởi phản ứng catôt nên tốc độ ăn mòn trong khe nhỏ hơn trên bề mặt hở. Ngược lại các thép không gỉ như 12Cr13, 12Cr17, hợp kim nhôm loại Al-Mn và Al-Mg thì tốc độ ăn mòn bị kìm hãm bởi quá trình anôt nên bị ăn mòn khe nhiều hơn.

Các kim loại và hợp kim, mà trạng thái thụ động của nó liên quan tới oxy hoà tan hoặc chất gây thụ động trong dung dịch, thì rất nhạy cảm với ăn mòn khe. Sự khó thâm nhập các chất trên vào trong khe làm cho nồng độ của chúng tại đó nhỏ hơn nồng độ tới hạn gây thụ động. Do đó kim loại và hợp kim chuyển từ trạng thái thụ động sang hoạt động và xảy ra ăn mòn khe.

Ta nhận thấy hiện tượng trên khi ăn mòn thép trong dung dịch 8,6 N $HNO_3$ và trong dung dịch chứa 30 mg/l NaCl, 90 mg/l $Na_2SO_4$, 250 mg/l $NaNO_3$. Trong các dung dịch trên thép ở trạng thái thụ động. Trong các khe nồng độ các chất gây thụ động giảm xuống dưới giá trị tới hạn nên sắt bị ăn mòn mạnh.

Hình 3.9 là sơ đồ ăn mòn khe.




***Hình 3.9. Sơ đồ ăn mòn khe:***

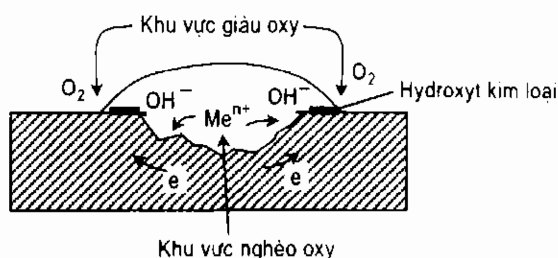
a) hình thành khe;

b) cơ chế ăn mòn khe

Nói chung các khe phải đủ rộng để dung dịch thâm nhập nhưng cũng phải đủ hẹp để dung dịch tù đọng. Chiều rộng của khe thường cỡ vài phần nghìn xentimet. trong khí quyển các khe có khả năng giữ ẩm, do đó sẽ tăng cường sự ăn mòn.

### 3.3.3. Ăn mòn do lắng đọng

Nếu trên bề mặt kim loại có những giọt nước hoặc sản phẩm ăn mòn lắng đọng cũng gây ăn mòn do thông khí không đều. Khu vực nghèo oxy sẽ bị ăn mòn. Hình 3.10 là sơ đồ ăn mòn do lắng đọng.

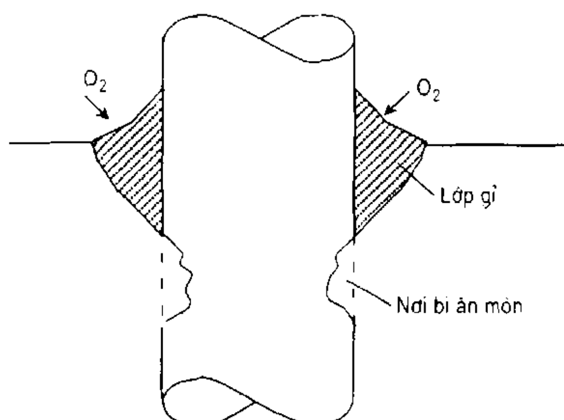



***Hình 3.10. Sơ đồ ăn mòn do lắng đọng***

### 3.3.4. Ăn mòn đường mớn nước

Biến thiên nồng độ trong pin thông khí không đều giải thích tại sao có sự tăng cường ăn mòn tại khu vực gần đường mớn nước.

Khu vực dưới đường mớn nước nồng độ oxy nghèo hơn nên trở thành anôt, kim loại bị hoà tan. Tại đường mớn nước oxy hoà tan sẽ bị khử. Bề mặt kim loại tại khu vực đường mớn nước sẽ bị thụ động do kiềm mạnh tạo thành khi khử oxy. Vì vậy kim loại ở khu vực ngay dưới đường mớn nước bị ăn mòn ta gọi là ăn mòn đường mớn nước. Hình 3.11 mô tả hiện tượng này.




***Hình 3.11. Ăn mòn đường mớn nước***

### 3.4. ĂN MÒN ĐIỂM

Ăn mòn điểm (pitting corrosion) xảy ra trên một phần rất nhỏ bề mặt kim loại trong khi hầu như toàn bộ bề mặt kim loại ở trạng thái thụ động. Dạng ăn mòn này xảy ra với các kim loại hoặc hợp kim dễ bị thụ động như sắt, thép, thép không gỉ, các hợp kim trên cơ sở Al, Ni, Ti, Zn... Ăn mòn điểm những kim loại và hợp kim kể trên xảy ra trong môi trường chứa chất oxy hoá (oxy của không khí, $NO_3^-$, $NO_2^-$, $CrO_4^{2-}$ ...) và các chất hoạt hoá ($Cl^-$, $Br^-$, $I^-$...) đồng thời.

Sự ăn mòn điểm thường xảy ra trong nước biển, dung dịch rượu trong nước chứa HCl hoà tan, trong nước muối của máy lạnh, trong hệ thống tuần hoàn nước của xí nghiệp hoá chất.

#### 3.4.1. Cơ chế ăn mòn điểm

Sự ăn mòn điểm xảy ra theo ba giai đoạn: phát sinh, phát triển và tái thụ động.

### *3.4.1.1. Phát sinh ăn mòn điểm*

Sự phát sinh ăn mòn điểm là do trạng thái thụ động của kim loại hay hợp kim ở một số nơi riêng biệt trên bề mặt của chúng bị các anion hoạt hoá phá huỷ. Tại các điểm đó màng oxyt nhanh chóng bị phá huỷ tạo sự *hoạt hoá bề mặt cục bộ*. Đó là do các anion - chất hoạt hoá hấp phụ cạnh tranh đẩy oxy ra khỏi bề mặt kim loại hay hợp kim tại những nơi độ bền liên kết của oxy với kim loại yếu hơn của anion.

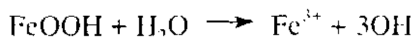
Sự phá huỷ trạng thái thụ động ở một số điểm riêng biệt làm cho tốc độ ăn mòn tăng lên và phát sinh ăn mòn điểm. Những điểm riêng biệt đó là các tạp chất phi kim (đặc biệt là các sunfua), biên giới các hạt tinh thể, nơi có nồng độ Cr thấp trong dung dịch rắn hình thành sau quá trình gia công nhiệt...

Thường tâm điểm của ăn mòn điểm là biên giới kim loại – tạp chất phi kim. Tại các điểm đó màng thụ động có khả năng bảo vệ kém nên dễ hấp phụ các anion – chất hoạt hoá. Khi phân cực anôt thì sự hấp phụ anion – chất hoạt hoá tăng lên và khi điện thế đạt tới một giá trị nào đó màng thụ động bị *xuyên thủng và ăn mòn điểm* bắt đầu. Điện thế đó gọi là điện thế ăn mòn điểm $E_{pit}$ (hình 3.12). Điện thế $E_{pit}$ là chỉ số đánh giá khuynh hướng ăn mòn điểm của kim loại. $E_{pit}$ càng âm thì kim loại và hợp kim bị ăn mòn điểm càng mạnh. Ví dụ, Al có $E_{pit}$ = –0,43 V trong dung dịch 0,1 N NaCl còn Ni có $E_{pit}$ = 0,28 V. Như vậy Al dễ bị ăn mòn điểm hơn Ni.

Sự phát sinh ăn mòn điểm của kim loại và hợp kim phụ thuộc vào bản chất anion và nồng độ của chúng: anion – chất hoạt hoá hiệu quả nhất là $Cl^-$, $Br^-$ còn $F^-$ không phải là chất hoạt hoá và không gây ăn mòn điểm.

Ta lấy ví dụ sự hoà tan màng thụ động trên sắt để xét vai trò của anion – chất hoạt hoá $Cl^-$.

Khi không có ion $Cl^-$, màng thụ động FeOOH hoà tan chậm:



$$FeOOH + H_2O \longrightarrow Fe^{3+} + 3OH^-$$

$Cl^-$ được coi là chất xúc tác giải phóng $Fe^{3+}$:



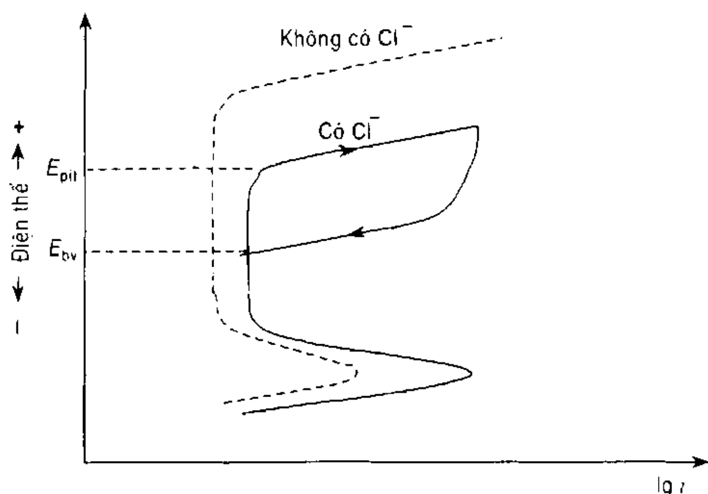
$$FeOOH + Cl^- \longrightarrow FeOCl + OH^-$$



$$FeOCl + H_2O \longrightarrow Fe^{3+} + Cl^- + 2OH^-$$

Sự có mặt của các anion chứa oxy như $OH^-$, $CrO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $ClO_3^-$ trong

dung dịch NaCl làm cho thép không gỉ khó bị ăn mòn điểm hơn, thậm chí ở một tỷ lệ nồng độ nhất định giữa các anion – chất làm chậm đã nói ở trên với anion $Cl^-$, ăn mòn điểm sẽ không xảy ra.




***Hình 3.12. Đường cong von-ampe vòng trong trường hợp có ăn mòn điểm:***

đường đứt là đường cong von-ampe vòng trong dung dịch không chứa ion $Cl^-$;
đường liền là đường cong von-ampe vòng trong dung dịch có chứa ion $Cl^-$.
Mũi tên chỉ chiều quét thế;
$E_{bv}$ là điện thế bảo vệ, dưới điện thế này không có ăn mòn điểm;
$E_{pit}$ là điện thế xuyên thủng màng thụ động và bắt đầu ăn mòn điểm.

Trong dung dịch NaCl trung tính, thép không gỉ không bị ăn mòn điểm ở các tỷ lệ nồng độ sau: $C_{Na_2SO_4} : C_{NaCl} \geq 10$; $C_{Na_2CrO_4} : C_{NaCl} \geq 7$; $C_{NaNO_3} : C_{NaCl} \geq 0{,}4$; $C_{NaClO_3} : C_{NaCl} \geq 0{,}5$.

Bản chất kim loại, trạng thái bề mặt, thành phần pha của hợp kim... cũng ảnh hưởng đến sự phát sinh ăn mòn điểm.

Ví dụ với thép không gỉ, nếu tăng hàm lượng Ni, đặc biệt là Cr thì khả năng bền với ăn mòn điểm tăng lên. Khi hàm lượng Cr là 30% hoặc hơn thì thép Fe-Cr bền với ăn mòn điểm trong dung dịch clorua. Hàm lượng Ni lớn hơn 10% cũng tăng độ bền với ăn mòn điểm.

### 3.4.1.2. Sự phát triển các "điểm" ăn mòn

Trong quá trình ăn mòn điểm thì anôt là các "điểm" ăn mòn, còn catôt là bề mặt còn lại của kim loại đang ở trạng thái thụ động. Số "điểm" ăn mòn không tăng lên theo thời gian vì rằng các "điểm" là các anôt đóng vai trò như anôt hy sinh nên giảm khả năng sinh các điểm mới.

Theo I. L. Rosenfeld thì ăn mòn điểm được coi như là một dạng ăn mòn khe. Theo ông thì các điểm ăn mòn (pit) của thép không gỉ trong các môi trường khác nhau là các ô ăn mòn đóng kín. Sự thâm nhập của chất điện giải và chất thụ động đi theo nó bị cản trở nên kim loại ở điểm ăn mòn ở trạng thái hoạt động và điểm ăn mòn sẽ phát triển.

### 3.4.1.3. Sự tái thụ động điểm ăn mòn

Tốc độ ăn mòn trong các điểm rất khác nhau. Phần lớn các điểm có tốc độ ăn mòn giảm dần theo thời gian, trong một số điểm sự ăn mòn ngừng hẳn, chỉ có một số ít điểm sự ăn mòn phát triển.

Hiện tượng ngừng ăn mòn trong các điểm gọi là *sự tái thụ động*. Nguyên nhân của sự tái thụ động là:

a) Các cấu trúc thành phần có màng thụ động kém hoàn thiện bị bào mòn hết và trên bề mặt trần tạo thành màng thụ động hoàn thiện hơn nên tốc độ ăn mòn giảm rồi ngừng hẳn.

b) Điện thế kim loại ở điểm ăn mòn dịch chuyển đến vùng thụ động.

Để bảo vệ kim loại khỏi ăn mòn điểm ta có thể dùng các phương pháp điện hoá, chất làm chậm, và hợp kim hoá thích hợp. Hợp kim hoá thép không gỉ bằng bằng Cr, Si, Mo sẽ tăng cao độ bền với ăn mòn điểm của nó.

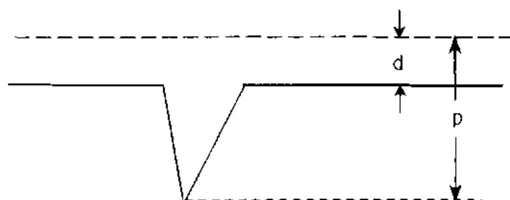
Khi trong môi trường chứa một lượng lớn ion $Cl^-$, ta phải dùng Ti là kim loại rất bền với ăn mòn điểm trong điều kiện đó. Khi bảo vệ catôt điện thế của kim loại dịch chuyển về phía âm hơn do đó khó hấp phụ các anion – chất hoạt hoá. Ở điện thế âm hơn điện thế tạo pitting một chút thì ăn mòn điểm không xảy ra.

Trong dung dịch có chứa chất ức chế ăn mòn (ngoài các anion – chất hoạt hoá) thì có thể dùng phương pháp bảo vệ anôt. Ví dụ, khi phân cực anôt thép không gỉ trong dung dịch NaCl + $NaNO_3$ ở điện thế dương hơn điện thế tạo

pitting, thép không gỉ bị thụ động và ăn mòn điểm không xảy ra. Chất ức chế ăn mòn có thể là $NaNO_2$, $CrO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $OH^-$ ...

### 3.4.2. Tác hại của ăn mòn điểm

Ăn mòn điểm rất nguy hiểm vì khó phát hiện. Tuy lượng kim loại bị mất đi ít nhưng sức bền vật liệu kim loại lại giảm đáng kể. Các điểm pitting tiến từ bề mặt vào sâu bên trong theo hướng gần như thẳng góc (hình 3.13).




***Hình 3.13. Sơ đồ ăn mòn điểm:***

*d* - chiều sâu ăn mòn đều;

*p* - chiều sâu ăn mòn điểm.

Hệ số ăn mòn lỗ $F_p$ là tỷ số: $F_p = p/d$.

Tỷ số này càng lớn thì càng nguy hiểm vì sức bền của vật liệu giảm càng mạnh. Một điểm pitting thường khởi đầu trên bề mặt kim loại bởi các khuyết tật như vết xước trên lớp sơn, chỗ yếu trên màng thụ động...

## 3.5. ĂN MÒN TINH GIỚI

### 3.5.1. Khái quát

Ăn mòn tinh giới nảy sinh khi biên giới các hạt bị ăn mòn do có các kết tủa lạ tại vùng đó. Biên giới các hạt thường là nơi ưu tiên xảy ra các quá trình phân ly và kết tủa của hợp kim.

Theo quan điểm ăn mòn thì các sản phẩm kết tủa và phân ly đó có năng lượng nhiệt động khác hẳn phần còn lại của vật liệu.

Các chất lạ thâm nhập này được chia làm hai loại:

– Các liên kim tạo thành từ các nguyên tử kim loại khác nhau. Chúng có thể có điện thế âm hơn hoặc dương hơn kim loại.

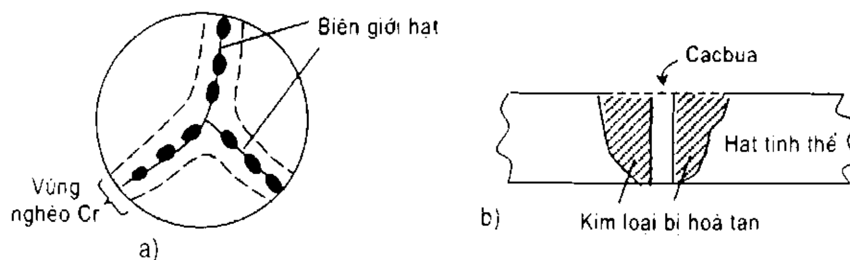
– Các hợp chất hoá học giữa kim loại và phi kim (hydro, cacbon, silic, nitơ và oxy). Sắt cacbua và mangan sunfua là hai thành phần chủ yếu của thép đều có điện thế dương hơn ferit.

Về nguyên tắc tất cả kim loại và hợp kim chứa liên kim và hợp chất hoá học tại biên giới hạt đều nhạy cảm với ăn mòn tinh giới (ăn mòn vùng biên giới các hạt tinh thể).

### 3.5.2. Ăn mòn tinh giới thép không gỉ ôstênit

Khi thép không gỉ ôstênit được gia công nhiệt ở nhiệt độ cao rồi làm nguội từ từ thì tại nhiệt độ từ 425°C đến 815°C crom cacbua (chromium carbide) $(Fe,Cr)_{23}C_6$ không tan sẽ kết tủa tại biên giới các hạt. Dưới 425°C tốc độ khuếch tán của cacbon rất thấp nên không thể có sự tạo thành cacbua. Trên 815°C, crom cacbua hoà tan.

Crom cacbua kết tủa rất giàu Cr, nhưng hợp kim khung lại nghèo Cr ở vùng biên giới hạt (hình 3.14). Vùng nghèo Cr ở biên giới hạt sẽ bị ăn mòn và là anôt. Tỷ số diện tích anôt $S_a$ trên diện tích catôt $S_c$ rất bé nên vùng biên giới hạt bị ăn mòn mạnh.




***Hình 3.14:***

a) sơ đồ biên giới hạt thép không gỉ;

b) mặt cắt biên giới hạt

Có thể ổn định hoá thép không gỉ ôstênit bằng cách cho thêm một lượng nhỏ titan hoặc niobi (ở Mỹ có tên là columbi). Những nguyên tố thay vì Cr này khi đủ hàm lượng sẽ ưu tiên tạo thành cacbua và như vậy vùng biên giới hạt không bị nghèo Cr. Thường lượng titan và niobi gấp 5 ÷ 10 lần lượng cacbon có mặt trong hợp kim đủ đảm bảo để không hình thành crom cacbua.

Về nguyên tắc có ba cách giảm độ nhạy cảm với ăn mòn tinh giới:

– Dùng thép cacbon thấp (dưới 0,03% C).

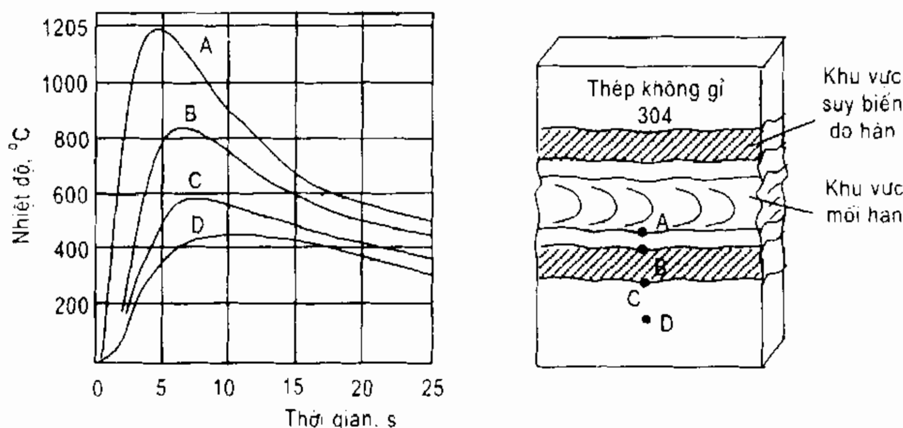
– Gia nhiệt lại để hoà tan các kết tủa cacbua.

– Thêm titan hoặc niobi để tạo thành cacbua ưu tiên với chúng thay vì với Cr.

### 3.5.3. Suy biến do hàn

Sự nhạy cảm của thép không gỉ ôstênit với ăn mòn tinh giới khi hàn được gọi là suy biến do hàn. Hình 3.15 cho biết sự suy biến khi hàn thép không gỉ 304 (Fe18Cr8Ni chứa 0,06% C). Kim loại ở giữa điểm B, C (bao gồm cả B, C) nằm trong vùng nhiệt độ nhạy cảm tại một khoảng thời gian nhất định. Đó là khu vực suy biến do hàn. Nó nằm hơi xa vùng hàn một chút.

Hiệu ứng thời gian và nhiệt độ phụ thuộc vào chiều dày của vật hàn. Các tấm mỏng hàn một lần, tản nhiệt tốt thời gian ở nhiệt độ nhạy cảm ngắn nên không gây ăn mòn tinh giới. Điều này cũng giải thích tại sao thường dùng hàn hồ quang điện hơn hàn ga thép không gỉ. Hàn hồ quang điện đốt nóng mạnh hơn trong thời gian ngắn hơn, hàn ga có khi vực nhạy cảm rộng hơn, trong thời gian lâu hơn, cacbua kết tủa nhiều hơn.




***Hình 3.15. Biến thiên nhiệt độ khi hàn hồ quang thép không gỉ 304 (loại Fe18Cr9Ni chứa 0,06% C)***

### 3.5.4. Ăn mòn dao cắt

Thép không gỉ ôstênit ổn định hoá bằng titan, niobi cũng bị ăn mòn tinh giới trong một số điều kiện do kết tủa crom cacbua. Titan và niobi khi đó không

kết hợp được với cacbon. Ăn mòn tinh giới nghiêm trọng xảy ra ở một dải rất hẹp sát ngay mối hàn, còn các phần khác của kim loại không bị ăn mòn. Ăn mòn dao cắt giống suy biến do hàn ở hai điểm:

– Ăn mòn dao cắt là ăn mòn tinh giới.

– Đều có liên hệ với sự hàn.

Nhưng nó cũng khác suy biến do hàn ở ba điểm:

– Ăn mòn dao cắt xảy ra trong dải hẹp, ngay sát mối hàn trong khi suy biến do hàn xảy ra ở khoảng cách đáng kể từ mối hàn.

– Ăn mòn dao cắt xảy ra với thép không gỉ được ổn định hoá bằng titan và niobi.

– Quá trình nhiệt của kim loại khác nhau.

Cơ chế của sự ăn mòn dao cắt dựa trên sự hoà tan của titan, niobi trong thép không gỉ. Titan, niobi và các cacbua của chúng hoà tan trong kim loại khi được nung lên đến nhiệt độ rất cao và chúng ở lại dung dịch khi được làm lạnh nhanh từ nhiệt độ đó. Titan, niobi ở lại dung dịch nếu sau đó kim loại lại được nung lên đến khu vực kết tủa crom cacbua. Như vậy là không có sự tạo thành cacbua của titan, niobi và kim loại hoạt động như thể là không có titan, niobi.

### 3.5.5. Ăn mòn tinh giới của các hợp kim khác

Tuỳ theo kết tủa để nâng cao độ bền, hợp kim nhôm bền cao nhạy cảm với ăn mòn tinh giới. Ví dụ hợp kim dura loại Al-Cu rất bền vì kết tủa pha $CuAl_2$. Người ta thấy rằng giữa vùng nghèo đồng và các vật liệu liền kề có một hiệu số điện thế lớn. Khi tôi hợp kim để giữ đồng trong dung dịch thì hợp kim ít nhạy với ăn mòn tinh giới và chúng kém bền. Các kết tủa khác như $FeAl_3$, $Mg_5Al_8$, $Mg_2Si$, $MgZn_2$ và $MnAl_6$ dọc biên giới hạt trên các hợp kim nhôm khác cũng có đặc điểm tương tự nhưng ít quyết liệt hơn.

Một số hợp kim trên cơ sở magie hoặc đồng cũng tương tự dura. Hợp kim kẽm đúc chứa nhôm bị ăn mòn tinh giới trong hơi nước và khí quyển biển.

## 3.6. ĂN MÒN CHỌN LỰA

Ăn mòn chọn lựa là sự ăn mòn một nguyên tố của hợp kim. Ví dụ chung nhất về sự ăn mòn chọn lựa là sự loại kẽm khỏi đồng thau (hợp kim Zn-Cu).

Quá trình tương tự cũng xảy ra với các hợp kim khác, trong đó Al, Fe, Co, Cr và các nguyên tố khác bị thải loại.

## 3.6.1. Ăn mòn chọn lựa đồng thau

### *3.6.1.1. Đặc điểm của quá trình loại kẽm*

Đồng thau (đồng vàng) chứa khoảng 30% Zn và 70% Cu. Quá trình loại kẽm có thể nhìn thấy bằng mắt thường vì hợp kim trở nên đỏ hơn (màu của đồng). Có hai kiểu loại kẽm. Một loại thải kẽm đều gọi là loại từng lớp, còn loại kia có tính cục bộ tạo thành các lỗ như trong các ổ điện.

Thường đồng thau có hàm lượng kẽm cao và môi trường axit bị loại kẽm kiểu từng lớp, còn loại kẽm cục bộ thường xảy ra ở đồng thau có hàm lượng kẽm thấp.

### *3.6.1.2. Cơ chế quá trình loại kẽm*

Có hai thuyết về thải loại kẽm:

*1) Thuyết vị trí trống*

Theo thuyết này thì khi kẽm bị hoà tan sẽ để lại vị trí trống trong cấu trúc mạng của đồng thau.

Thuyết này bị phản đối vì không thể loại kẽm đến một chiều sâu đáng kể hoặc là xảy ra rất chậm chạp vì rất khó khuếch tán dung dịch và ion qua mê cung của các vị trí trống nhỏ bé.

*2) Thuyết ba giai đoạn*

Thuyết này được dư luận thừa nhận và bao gồm ba bước:

a) Hoà tan đồng thau.

b) Ion kẽm ở lại trong dung dịch vì rất hoạt động.

c) Đồng kết tủa lại trên đồng thau vì đồng có điện thế khá dương. Kẽm có thể bị ăn mòn chậm trong nước sạch bằng cách khử nước thành $H_2$ và $OH^-$. Vì vậy sự loại kẽm có thể xảy ra trong dung dịch không chứa oxy. Oxy cũng có thể tham gia phản ứng catôt, cho nên sự thải loại kẽm sẽ được tăng cường khi có mặt oxy. Phân tích bề mặt bị thải loại kẽm ta thấy gồm 90 ÷ 95% Cu và một ít đồng oxyt. Lượng đồng oxyt phụ thuộc hàm lượng oxy trong môi trường.

Lớp kết tủa trên bề mặt đồng thau xốp nên dung dịch dễ dàng tiếp xúc với hợp kim này.

#### 3.6.1.3. Ngăn ngừa sự thải loại kẽm

Có thể ngăn ngừa sự thải loại kẽm bằng giảm độ xâm thực của môi trường (ví dụ đuổi oxy) hoặc bằng bảo vệ catôt, nhưng nói chung các phương pháp trên không kinh tế.

Thường dùng các hợp kim ít nhạy cảm với thải loại kẽm. Ví dụ, đồng thau đỏ (15% Zn) không bị thải loại kẽm. Cho thêm 1% Sn vào đồng thau 70 ÷ 30 (kim loại hải quân) sẽ giảm thải loại kẽm. Sau này người ta còn cho thêm một lượng nhỏ As, Sb, P với vai trò như chất ức chế thải loại kẽm. Ví dụ kim loại hải quân loại chứa As có thành phần 70% Cu, 29% Zn, 1% Sn và 0,04% As. Dường như các nguyên tố ức chế đó kết tủa lại trên bề mặt hợp kim thành một màng ngăn cản sự kết tủa của đồng. Người ta cũng cho thêm As vào đồng thau Al (2% Al). Với môi trường khắc nghiệt tại đó xảy ra sự thải loại kẽm hoặc ở các bộ phận đặc biệt ta dùng hợp kim đồng - niken (70 ÷ 90% Cu, 30 ÷ 10% Ni).

### 3.6.2. Sự graphit hoá

Gang xám đôi khi cũng bị ăn mòn chọn lựa trong môi trường xâm thực tương đối nhẹ. Gang dường như bị graphit hoá và lớp bề mặt có thể cắt dễ dàng bằng dao nhíp vì thế gọi là sự graphit hoá. Thực ra từ này dùng sai vì graphit vốn có trong gang xám trước khi nó bị ăn mòn. Sắt và thép bị ăn mòn để lại một khối xốp gồm graphit, gỉ và lỗ trống. Gang bị mất sức bền và tính chất kim loại. Sự graphit hoá xảy ra chậm. Trong môi trường ăn mòn mạnh thì toàn bộ bề mặt gang xám sẽ bị ăn mòn đều.

Gang cầu và gang dẻo không bị graphit hoá vì không có mạng graphit để giữ graphit và gỉ. Gang trắng không có cacbon tự do nên cũng không bị graphit hoá.

### 3.6.3. Ăn mòn chọn lựa các hợp kim khác

Các hệ hợp kim khác đều bị ăn mòn chọn lựa trong dung dịch nước trong điều kiện thích hợp, đặc biệt là trong axit. Người ta quan sát thấy sự loại Al khỏi đồng thanh nhôm trong HF và các axit khác. Những cấu trúc hai pha hoặc hai lớp đặc biệt nhạy với ăn mòn chọn lựa.

Đồng thanh silic (Cu-Si) cũng bị loại Si, còn hợp kim Co-W-Cr thì bị loại Co.

### 3.6.4. Nhiệt độ cao và oxy hoá chọn lựa

Khi nghiên cứu sự oxy hoá thép không gỉ ở nhiệt độ cao (482°C) M. G. Fontana thấy rằng có sự oxy hoá chọn lựa crom trong bầu khí với nồng độ oxy thấp. Khi có sự tranh chấp oxy thì những nguyên tố có ái lực cao với oxy bị oxy hoá nhiều hơn. Trong trường hợp thép không gỉ thì Cr bị oxy hoá tạo thành lớp bảo vệ hiệu quả. Tuy nhiên phần hợp kim còn lại sẽ bị nghèo Cr. Hợp kim inconel (75% Ni, 15% Cr, 9% Fe) cũng bị hỗn hợp muối clorua - florua của kali hay natri ăn mòn chọn lựa Cr ở 800°C. Hợp kim đó bị phá huỷ biến thành khối bọt xốp.

## 3.7. ĂN MÒN MÀI MÒN

Ăn mòn mài mòn (erosion) là sự gia tăng tốc độ phá huỷ kim loại dưới tác động của sự chuyển động tương đối giữa chất lỏng gây ăn mòn và bề mặt kim loại.

Khi tốc độ chuyển động tương đối rất lớn sẽ gây ra sự mài mòn cơ học. Sản phẩm ăn mòn bị quét khỏi bề mặt kim loại dưới dạng ion hoặc hợp chất hoá học ở thể rắn.

Đôi khi sự chuyển động chất lỏng cũng làm giảm tốc độ ăn mòn, nhất là ăn mòn cục bộ dưới điều kiện tù đọng, nhưng đó không phải là trường hợp ăn mòn mài mòn vì sự phá huỷ kim loại không tăng lên.

Đặc điểm bên ngoài của ăn mòn mài mòn là xuất hiện các khe, rãnh, sóng, lỗ tròn và có hướng.

Phần lớn các kim loại đều nhạy cảm với ăn mòn mài mòn tuỳ thuộc sự bền vững của màng hình thành trên bề mặt.

Ví dụ sự ăn mòn mài mòn của Al, Pb và thép không gỉ xảy ra khi màng thụ động bị phá huỷ.

Những kim loại mềm dễ bị rách cơ học như đồng, chì rất nhạy cảm với ăn mòn mài mòn.

Nhiều loại môi trường như dung dịch nước, khí, các chất hữu cơ, kim loại lỏng... cũng gây ăn mòn mài mòn.

Có nhiều nhân tố ảnh hưởng đến ăn mòn mài mòn. Sau đây ta chỉ xét những nhân tố thích hợp.

### 3.7.1. Ảnh hưởng của màng bề mặt

Bản chất và tính chất của màng bảo vệ có ảnh hưởng lớn đến sự ăn mòn mài mòn.

Khả năng bảo vệ của màng phim phụ thuộc vào tốc độ hình thành màng, độ bền với phá huỷ cơ học và mài mòn, tốc độ tái tạo màng khi bị phá huỷ hoặc hư hại. Màng phim liên tục rắn, dày đặc, bám chắc sẽ bảo vệ kim loại tốt hơn màng dễ bị phá huỷ cơ học. Màng giòn bị nứt dưới ứng suất không thể có khả năng bảo vệ. Độ bền của thép không gỉ với ăn mòn mài mòn phụ thuộc vào khả năng thụ động của nó. Nói chung thép không gỉ không bền lắm với ăn mòn mài mòn tuy rằng rất bền trong điều kiện tù đọng.

Chì bền trong axit $H_2SO_4$ tới 20 năm do tạo thành màng bảo vệ chì sunfat - chì oxyt. Tuy nhiên trong axit mạnh thì $PbSO_4$ bị tan không có khả năng bảo vệ. Khi tốc độ dòng chảy lớn, sự ăn mòn tăng lên theo nhiệt độ. Trong môi trường clorua bão hoà oxy đồng thau bền hơn đồng vì trên đồng thau có màng CuO đen xám có tính bảo vệ tốt hơn màng đen nâu vàng $CuCl_2$ trên đồng.

Titan bền với ăn mòn mài mòn do sự ổn định của màng $TiO_2$. Màng này bền trong nước biển và $HNO_3$ bốc khói.

### 3.7.2. Ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy

Tốc độ chảy của môi trường có vai trò quan trọng trong ăn mòn - mài mòn vì nó ảnh hưởng tới cơ chế của phản ứng ăn mòn. Nó có tác dụng mài mòn, đặc biệt khi dung dịch có chứa huyền phù.

Nói chung tăng tốc độ dòng chảy thì tăng tốc độ ăn mòn mài mòn. Tốc độ ăn mòn có thể bằng không hoặc rất chậm cho tới khi đạt tới *tốc độ tới hạn* sau đó tốc độ ăn mòn tăng rất nhanh.

Tuy nhiên ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy cũng rất phức tạp. Tăng tốc độ dòng chảy có thể làm tăng hay giảm ăn mòn tuỳ theo cơ chế của quá trình đó. Nó có thể làm tăng ăn mòn thép do tăng cung cấp oxy, $CO_2$, $H_2S$ đến tiếp xúc với bề mặt kim loại. Tăng tốc độ dòng chảy có thể làm giảm tốc độ ăn mòn do

làm tăng hiệu quả của chất ức chế vì tăng cường cung cấp nó đến bề mặt kim loại. Người ta thấy rằng với tốc độ dòng chảy cao nồng độ $NaNO_2$ cần thiết để bảo vệ thép trong nước máy sẽ thấp hơn.

Tăng tốc độ dòng chảy cũng có thể làm giảm ăn mòn do quét sạch bùn và bẩn đọng lại gây ăn mòn khe.

### 3.7.3. Ảnh hưởng của chảy xoáy

Chảy xoáy làm cho dung dịch khuấy trộn mãnh liệt hơn, nên môi trường ăn mòn và kim loại tiếp xúc với nhau tốt hơn. Ví dụ, sự ăn mòn ở đầu vào các ống trao đổi nhiệt. Sự ăn mòn tập trung ở 5 ÷ 10 cm đầu vào của ống. Sở dĩ có chảy xoáy ở đây vì chất lỏng chảy từ ống lớn (đầu thiết bị trao đổi nhiệt) vào ống trao đổi nhiệt có đường kính nhỏ.

### 3.7.4. Ảnh hưởng của sự va đập

Khi dòng chảy bị đổi chiều đột ngột sự ăn mòn mài mòn tăng lên, các chất rắn và cả bọt khí cũng là tác nhân gây ăn mòn va đập.

### 3.7.5. Ảnh hưởng của hiệu ứng galvanic

Biến thiên tốc độ dòng chảy có thể gây hiệu ứng galvanic bất ngờ. Trong nước biển tốc độ thấp thì tốc độ ăn mòn của thép không bị ảnh hưởng khi ghép với thép không gỉ, đồng, niken hoặc titan. Nhưng ở tốc độ nước biển cao thì thép ghép với thép không gỉ và titan bị ăn mòn thấp hơn khi ghép với đồng hoặc niken. Đó là do thép không gỉ và titan bị phân cực catôt nhiều hơn tại tốc độ cao.

### 3.7.6. Bản chất của kim loại và hợp kim

Thành phần của kim loại quyết định độ bền với ăn mòn của nó. Nếu kim loại là hoạt động, hoặc hợp kim gồm các nguyên tố hoạt động thì độ bền với ăn mòn của chúng phụ thuộc khả năng tạo thành và duy trì màng thụ động. Còn nếu chúng là các kim loại dương hơn thì chúng đã có độ bền với ăn mòn tự thân và dĩ nhiên trong khi các điều kiện khác như nhau thì chúng cũng ít bị ăn mòn hơn. Ví dụ, hợp kim 80% Ni + 20% Cr tốt hơn hợp kim 80% Fe + 20% Cr vì Ni có độ bền với ăn mòn tự thân tốt hơn Fe.

Thêm một nguyên tố thứ ba vào hợp kim thường nâng cao độ bền với ăn

mòn mài mòn. Cho thêm sắt vào hợp kim Cu-Ni nâng cao đáng kể độ bền với ăn mòn, mài mòn của nó do tạo thành màng bảo vệ ổn định hơn.

### 3.7.7. Ngăn ngừa ăn mòn - mài mòn

Có năm phương pháp giảm hoặc ngăn ngừa ăn mòn - mài mòn:

1. Vật liệu tốt hơn: Đây là giải pháp kinh tế nhất đối với phần lớn các quá trình ăn mòn - mài mòn.

2. Thiết kế: Nội dung thiết kế chỉ gói gọn trong thay đổi hình dáng hình học, không bao gồm việc chọn lựa vật liệu. Ví dụ như tăng đường kính ống để làm giảm tốc độ, uốn dòng để tránh đổi chiều đột ngột chất lỏng gây va đập, tăng chiều dày thiết bị ở những nơi nguy hiểm...

3. Biến đổi môi trường: Các phương pháp biến đổi môi trường có hiệu quả là đuổi oxy hoặc thêm chất ức chế, tuy nhiên trong nhiều trường hợp lại không kinh tế. Có thể lắng lọc để loại các chất rắn, giảm nhiệt độ môi trường đến thấp nhất có thể để giảm ăn mòn mài mòn.

4. Lớp phủ: Dùng các loại lớp phủ để ngăn cách kim loại với môi trường là phương pháp dễ thực hiện để chống ăn mòn - mài mòn.

5: Bảo vệ catôt: Không được sử dụng rộng rãi để chống ăn mòn mài mòn. Một số nhà máy dùng các tấm kẽm làm anôt hy sinh để bảo vệ các máy bơm.

## 3.8. ĂN MÒN DƯỚI ỨNG SUẤT

### 3.8.1. Khái niệm về cơ học vật liệu [5]

#### *3.8.1.1. Ứng suất và độ biến dạng*

Theo Robert Hooke thì tính đàn hồi của vật liệu được mô tả bằng biểu thức:

$$\frac{\text{Tải trọng}}{\text{Độ giãn dài}} = \text{const}$$

Cho dù tải trọng không quá lớn thì phần lớn các vật liệu sẽ giãn ra hoặc bị nén lại đều theo chiều của tải trọng.

Đàn hồi là một hành vi tuyến tính và thuận nghịch. Để nghiên cứu chính xác hơn tác động của lực đến các vật liệu ta cần có định nghĩa về một số thông số.

◆ Ứng suất là tỷ số giữa lực tác động lên vật liệu và diện tích chịu lực (hình 3.16):

$$\sigma = \text{ứng suất} = \frac{\text{Lực tác động } P}{\text{Điện tích chịu lực } S_0} = \frac{P}{S_0} \quad (3.1)$$

Đơn vị của ứng suất là $N.m^{-2}$ hay Pascal ($1\ Pa = 1\ N.m^{-2}$).

◆ Vật liệu được nói là có độ biến dạng khi bị biến dạng dưới ứng suất:

$$\text{Độ biến dạng} = \frac{\text{Biến dạng tổng cộng}}{\text{Kích thước của vật liệu}}$$

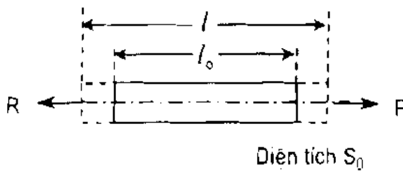
◆ Độ biến dạng kéo ε:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (3.2)$$

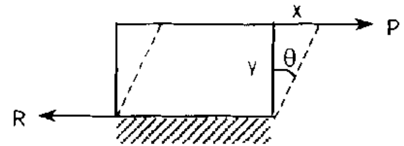
$l_0$ - chiều dài ban đầu;

$l$ - chiều dài dưới tải trọng.

Độ biến dạng không có thứ nguyên thường biểu diễn bằng phần trăm kích thước ban đầu:




*Hình 3.16. Ứng suất kéo đồng trục*




*Hình 3.17. Ứng suất tiếp*

Hình 3.17 trình bày ứng suất tiếp τ. Vật liệu được cố định ở đáy của lực đặt vào song song với mặt đỉnh. Lực đối thì ngược chiều nhưng không cùng trên một đường thẳng. Độ biến dạng tiếp đo bằng góc biến dạng θ tính bằng radian. Vì θ nhỏ nên:

$$\theta \text{ (radian)} \approx \text{tg } \theta = \frac{x}{y} \quad (3.3)$$

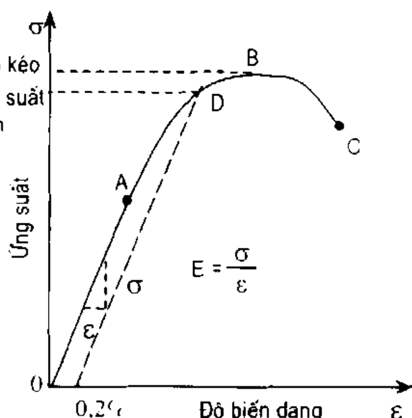
Với phần lớn vật liệu thì:

$$\frac{\text{Ứng suất}}{\text{Độ biến dạng}} = \text{const}$$

Với ứng suất kéo thì const có tên là modun Young $E$. Vì độ biến dạng là đại lượng không thứ nguyên nên đơn vị của $E$ trùng với của ứng suất.

### 3.8.1.2. Độ bền kéo

Hình 3.18 trình bày đường thử nghiệm kéo. Thời gian đầu giữa ứng suất và độ biến dạng có quan hệ bậc 1 và dàn hồi nghĩa là khi không có ứng suất thì vật liệu lại có kích thước ban đầu. Tại A vật liệu đạt đến giới hạn của sự đàn hồi. Qua điểm A để có cùng một gia số biến dạng ta chỉ cần một gia số về tải trọng nhỏ hơn trước đó. Tình trạng này kéo dài đến điểm B, tại đó mẫu thử bắt đầu bắt đầu thắt lại tại một điểm nào đó. Ứng suất tại điểm thắt B được gọi là *độ bền kéo*. Tiếp tục biến dạng thì ứng suất giảm xuống đến khi mẫu thử bị đứt tại C.




*Hình 3.18. Đường ứng suất độ biến dạng khi kéo*

Độ giãn dài khi đứt càng lớn thì vật liệu được coi là càng dẻo.

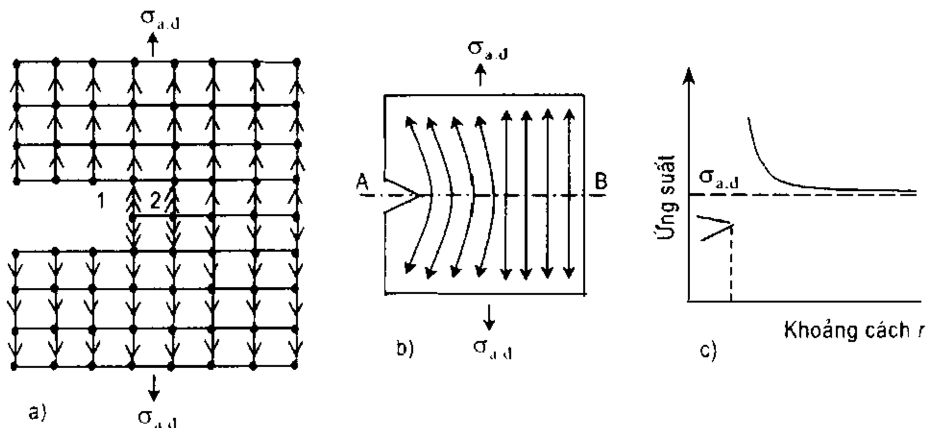
Bề mặt đứt gãy của vật liệu dẻo thường bị xé nát, còn bề mặt đứt gãy của vật liệu giòn thường bóng, sáng không có vết xé.

Rất khó xác định được điểm, tại đó biến dạng dẻo bắt đầu vượt trội biến dạng đàn hồi. Vì vậy người ta sử dụng một thông số khác có tên là *ứng suất trần* hay ứng suất chịu đựng (proof stress). Ví dụ một ứng suất trần 0,2% sẽ gây ra biến dạng thường trực là 0,2%. Ta gọi là biến dạng thường trực vì nó không mất đi khi không có ứng suất trần.

### 3.8.1.3. Sự tập trung ứng suất

Trong các tinh thể hoàn chỉnh thì ứng suất được hấp thụ đều trên các liên kết giữa các nguyên tử kim loại. Nhưng khi mạng lưới tinh thể có khuyết tật thì sự phân bố ứng suất sẽ không đều và tập trung vào các mối liên kết liền kề với khuyết tật (biểu thị bằng hai mũi tên). Cho nên các liên kết 1, 2 (hình 3.19a) sẽ chịu ứng suất lớn hơn là ứng suất áp đặt $\sigma_{a.d}$. Càng xa chỗ đó thì ứng suất giảm đến ứng suất trung bình và cũng là ứng suất bên ngoài. Với ứng suất áp đặt tương đối nhỏ thì liên kết chỉ bị căng ra, nhưng với $\sigma_{a.d}$ lớn thì ứng suất ở liên kết 1 có thể lớn hơn độ bền liên kết và liên kết sẽ bị phá. Bây giờ ứng suất lại

tập trung vào 2 và sự tập trung còn lớn hơn trước và giống như hiệu ứng dômino vật liệu sẽ bị đứt gãy. Hình 3.19b cho thấy tại sao ứng suất lại tập trung lớn nhất tại đầu vết nứt. Ứng suất hiệu quả theo chiều $x$ tại các điểm dọc AB được phân bố theo hình 3.19c.




***Hình 3.19:***

a) ảnh hưởng của ứng suất áp đặt $\sigma_{a.đ}$ đến liên kết nguyên tử trong mạng tinh thể có vết nứt;

b) tập trung ứng suất tại đầu vết nứt;

c) biến thiên $\sigma_{a.đ}$ theo chiều $x$ tức $\sigma_x$ với khoảng cách $r$ đến đầu vết nứt.

### *3.8.1.4. Cơ học đứt gãy dẻo tuyến tính*

Để giản đơn ta coi mọi khuyết tật đều là vết nứt. Quá trình phá huỷ vật liệu nói chung gồm hai giai đoạn:

- Giai đoạn khởi đầu: Các vết nứt có thể tồn tại trong vật liệu gốc do quá trình gia công gây nên hoặc nó cũng có thể phát sinh do tác động cơ học và ăn mòn.

- Giai đoạn lan truyền: Một khi đã phát sinh, các vết nứt có thể lan truyền do tác động cơ học hoặc ăn mòn.

Có ba kiểu lan truyền vết nứt:

- Kiểu mở vết nứt I gây hư hỏng nhiều nhất, các mặt nứt tách ra trực tiếp. Kiểu này xảy ra khi có ứng suất kéo.

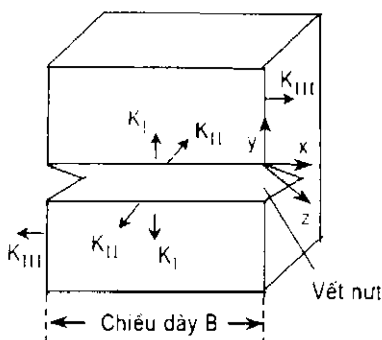
- Kiểu trượt cùng mặt phẳng II, các mặt nứt trượt lên nhau theo chiều thẳng góc với cạnh chính của vết nứt.

- Kiểu trượt tiếp các mặt đối III hay còn gọi là kiểu xé rách, trong đó các mặt nứt trượt lên nhau theo chiều song song với cạnh chính của vết nứt.

- Kiểu II và III ít xảy ra hơn kiểu I nên ở giai đoạn sau ta chỉ xét kiểu I.

Xét mẫu như hình 3.20 được áp đặt ứng suất kéo $\sigma_{a,d}$ như kiểu I.

Đầu tiên sự tập trung ứng suất trên vết nứt nhỏ chưa đủ để tạo nên sự phát triển đáng kể vết nứt. Khi chiều dài vết nứt tăng lên thì sự tập trung ứng suất tại đầu vết nứt đạt tới ứng suất có hiệu quả đủ lớn để vết nứt bắt đầu phát triển với tốc độ lớn và phá huỷ vật liệu. Ta gọi *chiều dài* đó là *chiều dài tới hạn*, nhỏ hơn nó thì vật liệu được coi là bền. Bây giờ ta tìm độ bền đứt gãy của kiểu I.




***Hình 3.20. Ba kiểu phát triển vết nứt:***

I- kiểu mở vết nứt;

II- kiểu trượt cùng mặt phẳng;

III- kiểu trượt tiếp các mặt đối

Trên hình 3.20 chiều dày của mẫu là B, và vết nứt phát triển ra toàn bộ chiều dày ta gọi là *nứt xuyên chiều dày*.

Áp dụng đồ thị 3.19c và biến thiên ứng suất hiệu quả với khoảng cách trong một vật thể dài vô hạn có một *vết nứt xuyên chiều dày* dài $2a$ thì ứng suất có hiệu quả tại khoảng cách rất nhỏ $r$ tới đầu mút của vết nứt sẽ là:

$$\sigma = \frac{K}{(2\pi r)^{1/2}} \qquad (3.4)$$

$K$ - hệ số cường độ ứng suất và được tính theo công thức:

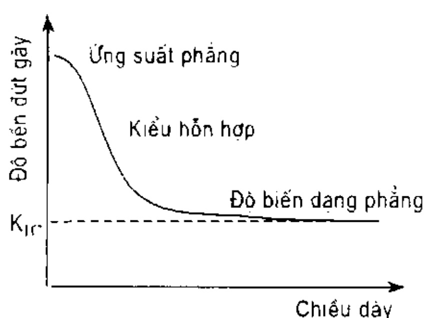
$$K = \sigma_{a,d}.(\pi a)^{1/2} \qquad (3.5)$$

Với kiểu mở vết nứt I thì thay $K$ bằng $K_I$. Khi vết nứt đạt chiều dài tới hạn để phá huỷ vật liệu thì $K_I$ giảm thiểu và trở thành *độ bền đứt gãy* $K_{IC}$:

$$K_{IC} = \sigma_{a,d}.(\pi a_{t,h})^{1/2} \qquad (3.6)$$

Ta thấy dường như xác định độ bền đứt gãy là công việc đơn giản. Thực ra không phải vậy, ta sẽ thu được các độ bền đứt gãy khác nhau với cùng một vật liệu có chiều dày khác nhau. Hình 3.21 cho thấy hệ số cường độ ứng suất tới

hạn phụ thuộc chiều dày vật liệu thử nghiệm. Giá trị của *hệ số cường độ ứng suất tới hạn* $K_C$ thấp nhất là *độ bền đứt gãy của vật liệu* $K_{1C}$, một thông số thiết kế chủ yếu của kỹ thuật hiện đại. Bề mặt đứt gãy thường không bằng phẳng khi vật liệu thử nghiệm dẻo, có độ bền đứt gãy cao, không đủ dày để đo chính xác $K_{1C}$. Sự không bằng phẳng này sẽ mất đi khi ta có chiều dày đủ để đo chính xác $K_{1C}$.

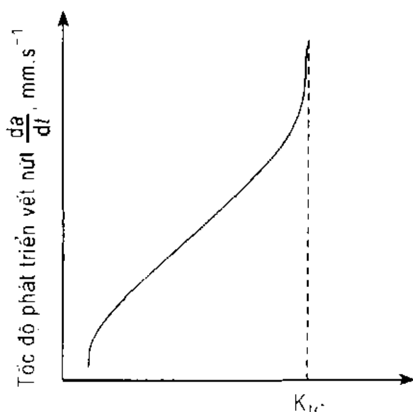



***Hình 3.21. Biến thiên độ bền đứt gãy theo chiều dày***

Với các mẫu mỏng thì bề mặt đứt gãy không bằng phẳng ta có ứng suất phẳng. Trong trường hợp mẫu dày xảy ra đứt gãy giòn ta có độ biến dạng phẳng. Trường hợp trung gian có kiểu đứt gãy hỗn hợp. Chiều dày B để có biến dạng phẳng tính như sau:

$$B = 2.5 \cdot \left[ \frac{K_{1C}}{\sigma_{ys}} \right]^2 \qquad (3.7)$$

trong đó $\sigma_{ys}$ - độ bền đàn hồi.




***Hình 3.22. Biến thiên tốc độ phát triển vết nứt theo hệ số cường độ ứng suất*** $K_I$

Hình 3.22 trình bày sự biến thiên của tốc độ phát triển vết nứt theo hệ số cường độ ứng suất.

### *3.8.1.5. Sự mỏi*

Sự mỏi bắt đầu được chú ý sau những năm năm mươi của thế kỷ XX khi máy bay Comet bị rơi.

Sự mỏi của vật liệu gây nên bởi ứng suất thay đổi cả về độ lớn lẫn chiều tác dụng theo chu kỳ.

Hình 3.23 giới thiệu ba chu kỳ tải trọng khác nhau:

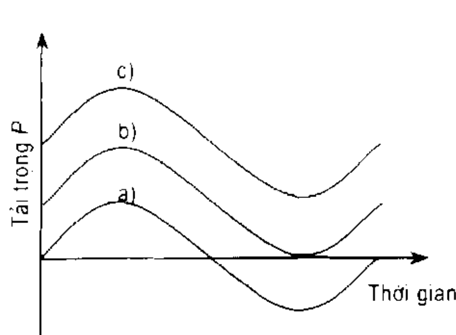
- Đường (a) giới thiệu biến thiên tải trọng hình sin dao động với biên độ bằng nhau xung quanh điểm trung bình 0.

- Đường (b) là chu kỳ tải trọng tương tự, nhưng không bao giờ có giá trị âm mà chỉ bắt đầu từ 0 và trở về 0.

- Đường (c) thì có tải trọng luôn luôn dương.

Ta có thể mô tả trạng thái của ba đường trên bằng tỷ số giữa tải trọng cực tiểu $P_{min}$ trên tải trọng cực đại $P_{max}$ được áp đặt vào vật liệu $P_{min}/P_{max} = R$. Đường (a) ứng với $R = -1$, (b) ứng với $R = 0$, còn (c) thì $R > 0$.

Ngoài biên độ, thì tần số của dao động cũng quan trọng. Cần nói thêm rằng trong thực tế kỹ thuật thì các chu kỳ có thể bất thường không giống các trường hợp lý tưởng kể trên.

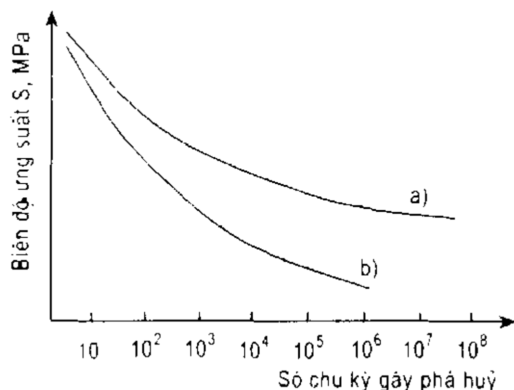



***Hình 3.23. Ba chu kỳ tải trọng:***

a) $R = 1$;

b) $R = 0$;

c) $R > 0$




***Hình 3.24. Đường S-N trong thử nghiệm mỏi trong không khí:***

a) hợp kim sắt;

b) hợp kim không sắt

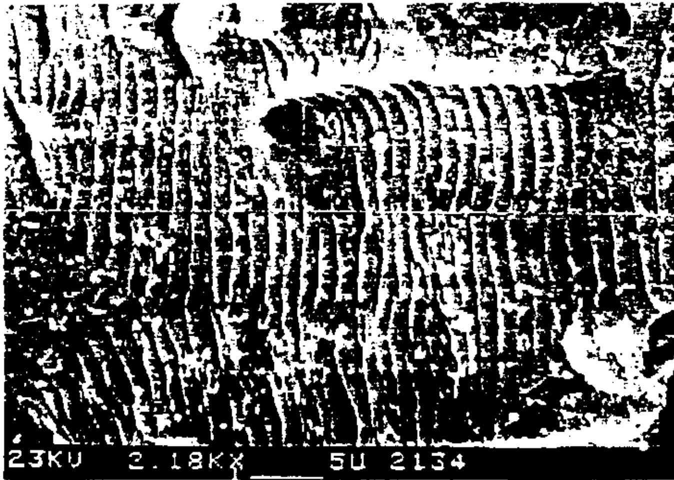
Hình 3.24 trình bày sự phụ thuộc biên độ $S$ vào logarit số chu kỳ gây phá huỷ. Đồ thị này gọi tắt là đường cong $S$-$N$.

Đường (a) trình bày mức ứng suất, mà dưới đó vật liệu không bao giờ bị phá huỷ. Sắt và hợp kim của sắt là vật liệu có tính chất này điển hình.

Đa số các hợp kim không chứa sắt không có đặc tính này được biểu thị bằng đường (b).

Sự phát triển của vết nứt sẽ xoay quanh chỗ yếu cục bộ. Đường đi của vết nứt thẳng góc với chiều tác dụng của vectơ tải trọng cực đại. Khi vật liệu bị gãy thì bề mặt đứt gãy hiện ra và ta nhìn thấy trên đó các *vết mỏi* (hình 3.25) thẳng

góc với đường đi của vết nứt. Chiều rộng của vết mỏi khoảng 1,5 μm. Đoạn thẳng ở cuối hình tương đương 5 μm. Số vệt mỏi này là số lần phát triển vết nứt trong mỗi pha dương của chu kỳ tải.




***Hình 3.25. Ảnh chụp hiển vi điện tử của vết mỏi trên bề mặt đứt gãy***

Những số liệu về thử nghiệm mỏi cũng có thể vẽ trên đồ thị tương tự hình 3.22, nhưng thay $K_I$ bằng hiệu số giữa cường độ ứng suất cực đại và cực tiểu của mỗi chu kỳ:

$$\Delta K = K_{max} - K_{min} \qquad (3.8)$$

Trong khoảng biên độ ứng suất trung gian thì tốc độ phát triển vết nứt tuân theo phương trình Paris (luật Paris):

$$\frac{da}{dN} = C\Delta K^{m} \qquad (3.9)$$

$C$ - hằng số thực nghiệm;

$m = 2 \div 3$ với đa số vật liệu.

### 3.8.2. Ăn mòn nứt dưới ứng suất

Ăn mòn nứt dưới ứng suất là sự nứt gây ra do tác dụng đồng thời của *ứng suất kéo* và môi trường ăn mòn đặc biệt. Trong quá trình bị ăn mòn nứt dưới ứng suất, phần lớn bề mặt kim loại và hợp kim không bị xâm hại, nhưng có những vết nứt nhỏ phát triển xuyên qua chúng. Hiện tượng ăn mòn nứt rất nguy hiểm vì nó có thể xảy ra ở ứng suất nhỏ hơn ứng suất vẫn dùng thiết kế (khi chưa có

tác động của ăn mòn). Những yếu tố ảnh hưởng đến ăn mòn nứt là nhiệt độ, thành phần dung dịch, thành phần kim loại, ứng suất và cấu trúc kim loại.

### *3.8.2.1. Ảnh hưởng của ứng suất*

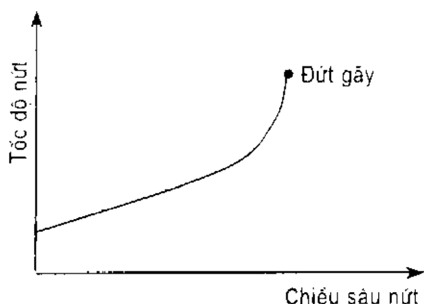
Tăng ứng suất sẽ giảm thời gian cần thiết để phát sinh vết nứt. Ứng suất nhỏ nhất để không xảy ra ăn mòn nứt phụ thuộc vào nhiệt độ, thành phần hợp kim và thành phần môi trường.

Để ăn mòn nứt xảy ra thì các ứng suất phải là kéo và đủ lớn. Các ứng suất đó có thể do các nguồn khác nhau: từ ngoài áp vào, ứng suất dư do nhiệt hoặc hàn. Trong thực tế thì đa số ăn mòn nứt không do các ứng suất từ ngoài áp đặt.

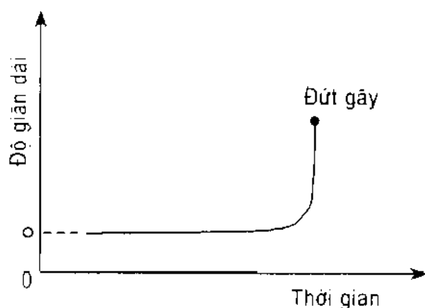
### *3.8.2.2. Thời gian phát sinh nứt*

Khi ăn mòn nứt do ứng suất thâm nhập vào vật liệu thì tiết diện của nó giảm xuống và cuối cùng đứt gãy nứt hoàn toàn do tác dụng cơ học gây nên.

Hình 3.26 trình bày phụ thuộc tốc độ nứt vào chiều sâu vết nứt dưới tác dụng của tải trọng kéo không đổi.




***Hình 3.26. Phụ thuộc tốc độ nứt dưới ứng suất kéo vào chiều sâu nứt***




***Hình 3.27. Phụ thuộc độ giãn dài vào thời gian trong thử nghiệm ăn mòn nứt dưới tải trọng không đổi***

Hình 3.27 trình bày mối quan hệ giữa thời gian thử nghiệm và độ giãn dài của mẫu trong ăn mòn nứt dưới ứng suất. Ở giai đoạn đầu, vết nứt hẹp, độ giãn dài ít thay đổi. Ở giai đoạn cuối, vết nứt rộng dần. Trước khi đứt gãy xảy ra biến dạng dẻo và biến thiên độ giãn dài lớn.

Không nên thử nghiệm ngắn hạn ăn mòn nứt vì không có biểu hiện gì ngay cả trước khi đứt gãy.

### 3.8.2.3. Ảnh hưởng của môi trường

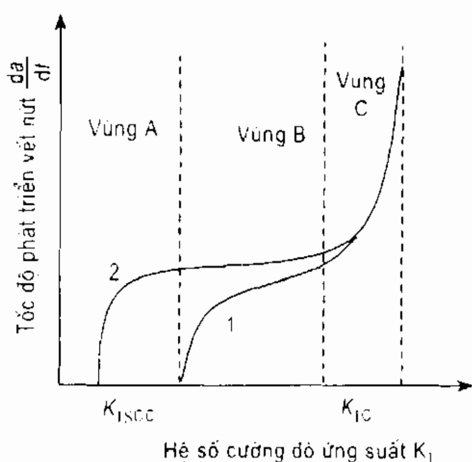
Ăn mòn nứt do ứng suất xảy ra trong nhiều môi trường: nước kim loại lỏng, muối nóng chảy, chất lỏng vô cơ không nước. Các chất oxy hoá ảnh hưởng rõ rệt đến khuynh hướng ăn mòn nứt. Sự có mặt oxy hoặc các phần tử oxy hoá làm cho thép không gỉ ôstênit bị ăn mòn nứt trong môi trường clorua. Nếu oxy và chất oxy hóa bị loại trừ thì ăn mòn nứt do ứng suất không xảy ra.

Bảng 3.2 liệt kê các môi trường có thể gây ăn mòn nứt do ứng suất.

***Bảng 3.2. Môi trường gây ăn mòn ứng suất***

| Vật liệu | Môi trường | Vật liệu | Môi trường |
|---|---|---|---|
| Hợp kim nhôm | $NaCl-H_2O_2$, dung dịch NaCl, nước biển, không khí, hơi nước | Thép không gỉ | Dung dịch clorua axit như $BaCl_2$, $MgCl_2$, dung dịch $NaCl-H_2O_2$, nước biển, $H_2S$, dung dịch $NaOH-H_2S$ |
| Hợp kim đồng | Hơi và dung dịch amoniac, amin, nước, hơi nước | Hợp kim titan | Axit $HNO_3$ bốc khói, nước biển, $N_2O_4$, metanol-HCl |
| Hợp kim magiê | Dung dịch $NaCl-K_2CrO_4$, khí quyển nông thôn và biển, nước cất | | |

Hình 3.28 là sơ đồ phụ thuộc tốc độ phát triển vết nứt vào hệ số cường độ ứng suất $K_I$ trong môi trường gây và không gây ăn mòn nứt.




***Hình 3.28. Phụ thuộc tốc độ phát triển vết nứt vào hệ số cường độ ứng suất $K_I$:***

1- môi trường không gây ăn mòn nứt;

2- môi trường gây ăn mòn nứt

Trên đồ thị ta thấy có ba vùng:

- Trong vùng A, sự phát triển vết nứt phụ thuộc mạnh vào hệ số cường độ ứng suất (đường 2), nhưng cũng giảm nhanh xuống gần như bằng không. Ngoài suy cho thấy có một ngưỡng hệ số cường độ ứng suất $K_{ISCC}$, dưới nó ăn mòn nứt không xảy ra.

- Trong vùng B, sự phát triển vết nứt ít phụ thuộc và hệ số cường độ ứng suất. Tốc độ phát triển vết

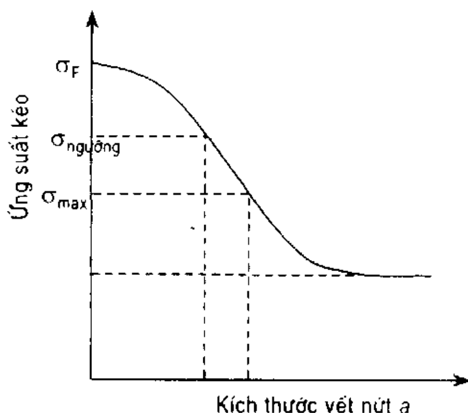
nứt hầu như không đổi.

- Trong vùng C, hệ số cường độ ứng suất lớn đến mức không phụ thuộc môi trường (đường *1*, *2* trùng nhau).

Sự phát hiện ngưỡng ứng suất là một tiến bộ quan trọng vì nó cho thấy không cần loại hoàn toàn ứng suất để ngăn ngừa ăn mòn nứt. Ta chỉ cần giảm ứng suất xuống dưới ngưỡng là đủ. Ngưỡng của hệ số cường độ ứng suất để không xảy ra ăn mòn nứt được ký hiệu là $K_{ISCC}$, còn ngưỡng của ứng suất là $\sigma_{ngưỡng}$. Brown đã chứng minh:

$$a = 0{,}2 \cdot \left( \frac{K_{ISCC}}{\sigma_{s}} \right) \qquad (3.10)$$

*a* - kích thước vết nứt.




***Hình 3.29. Quan hệ giữa kích thước tới hạn của vết nứt và ứng suất:***
$\sigma_F$ = độ bền kéo

Hình 3.29 là sơ đồ phụ thuộc độ bền kéo vào kích thước tới hạn của vết nứt.

Trên cơ sở ứng suất ngưỡng $\sigma_{ngưỡng}$, xác định ứng suất thiết kế cực đại $\sigma_{max}$, ta tính được kích thước tới hạn của vết nứt.

### *3.8.2.4. Ảnh hưởng của các nhân tố luyện kim*

Các nhân tố như thành phần hoá học của kim loại, định hướng tinh thể, thành phần và phân bố kết tủa, lệch mạng, biến đổi pha... đều ảnh hưởng đến độ nhạy cảm với ăn mòn nứt do ứng suất.

Kim loại sạch bền với ăn mòn nứt do ứng suất hơn hợp kim trên cơ sở cùng kim loại nền đó.

Ăn mòn nứt do ứng suất có thể là ăn mòn tinh giới hoặc xuyên tinh thể, nhưng đường đi vĩ mô của vết nứt bao giờ cũng thẳng góc với chiều lực kéo.

Trong ăn mòn xuyên tinh thể, vết nứt lan truyền qua hạt tinh thể theo các mặt có chỉ số thấp như [100], [110] và [210].

Trong ăn mòn tinh giới, các vết nứt lan truyền theo biên giới các tinh thể.

Phá huỷ xuyên tinh thể ít gặp hơn phá huỷ tinh giới.

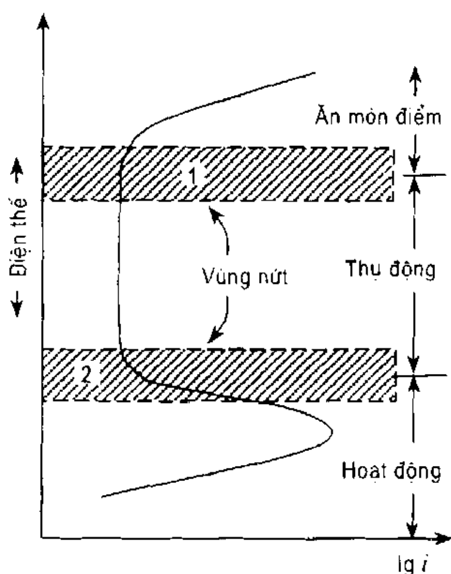
Phá huỷ tinh giới chứng tỏ biên giới hạt không đồng nhất.

Ví dụ, sự tập trung của S và P tại biên giới hạt gây ăn mòn nứt dưới ứng suất kiểu tinh giới của thép hợp kim thấp.

### *3.8.2.5. Ảnh hưởng của nhân tố điện hoá*

Điện thế điện cực ảnh hưởng lớn đến ăn mòn nứt dưới ứng suất. Hình 3.30 trình bày đường cong phân cực anôt của hợp kim bền với ăn mòn bị thụ động. Vùng gạch chéo là khu vực nhạy cảm với ăn mòn nứt dưới ứng suất. Màng thụ động hình như là điều kiện tiên quyết cho ăn mòn nứt dưới ứng suất. Nhưng hai vùng nhạy cảm với ăn mòn nứt lại nằm tại vùng giáp ranh, tại đó màng thụ động kém bền nhất.

Ở vùng 1, ăn mòn nứt dưới ứng suất và ăn mòn điểm (pitting) cũng xảy ra tại điện thế liền kề hay trùng nhau. Ví dụ sự ăn mòn nứt dưới ứng suất của thép không gỉ ôstênit trong dung dịch $MgCl_2$ nóng.




***Hình 3.30. Đường cong phân cực anôt và các vùng nhạy cảm ăn mòn nứt dưới ứng suất***

Mặc dù ăn mòn nứt có thể khởi đầu tại các điểm (pit) do sự tăng cường của ứng suất, nhưng các điểm (pit) đó cũng không phải là điều kiện tiên quyết ngay cả ở vùng 1. Tuy nhiên, đôi khi các dung dịch có tiềm năng xâm thực hay các oxyt không bền trên bề mặt kim loại thử nghiệm có thể tụ tập quanh các điểm và khơi mào vết nứt. Ví dụ, thép cacbon thử nghiệm trong nước nóng hoặc nitrat thì các sắt từ oxyt $Fe_3O_4$ có thể tụ tập trong các điểm và khơi mào vết nứt.

Trong vùng 2, ăn mòn nứt có thể khởi đầu tại nơi màng thụ động tương đối yếu tại điện thế vừa đủ tạo màng thụ động ví dụ thép cacbon trong dung dịch cacbonat - bicacbonat.

### *3.8.2.6. Cơ chế ăn mòn nứt dưới ứng suất*

Sự phá huỷ của kim loại có thể chia làm hai giai đoạn: giai đoạn khởi đầu và giai đoạn phát triển (lan truyền) dẫn tới phá huỷ vật liệu.

*a) Giai đoạn khởi đầu (khơi mào)*

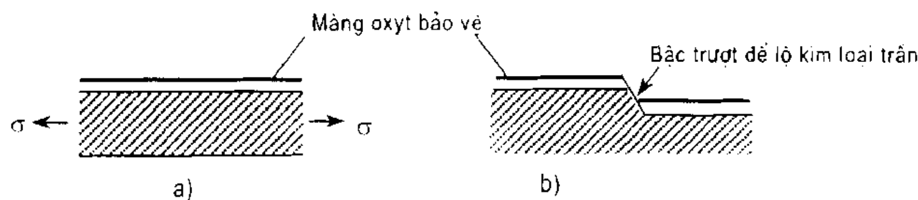
Thoạt tiên một số vị trí anôt nhất sẽ bị tấn công tạo thành các điểm ăn mòn (pit). Ứng suất áp đặt sẽ làm tăng năng lượng nhiệt động của liên kết nguyên tử. Nếu hiệu ứng trên tập trung ở bề mặt thì sẽ hình thành các anôt ngay cả khi ứng suất áp đặt lên vật liệu còn nằm trong phạm vi giới hạn đàn hồi. Những lý lẽ kể trên chỉ dùng trong trường hợp ăn mòn nứt xảy ra ở ứng suất thấp hơn độ bền đàn hồi.

*Còn khi các ứng suất vượt quá độ bền đàn hồi* của vật liệu thì xảy ra biến dạng dẻo, cấu trúc tinh thể sẽ bị sắp xếp lại, các liên kết bị bẻ gãy, hình dạng của tinh thể sẽ bị thay đổi. Các khuyết tật sẽ được tạo thành và di chuyển trong cấu trúc tinh thể tức là có các lệch mạng. Sự di chuyển lệch mạng sẽ ngừng lại tại bề mặt kim loại hoặc biên giới các hạt tinh thể. Sự tập trung các lệch mạng tại biên giới hạt sẽ tạo ra phân cực anôt vì tăng sự bất thường trong cấu trúc mạng tinh thể.

Dưới tác dụng của ứng suất kéo trên bề mặt vật liệu nhẵn thường xuất hiện các hư hỏng cục bộ gọi là bậc trượt, tại đó dễ xảy ra sự khởi đầu ăn mòn.

Các bậc trượt sẽ để lộ kim loại trần trên các hợp kim được bảo vệ bằng một màng oxyt mỏng (hình 3.31). Kim loại trần sẽ là anôt và bị ăn mòn.

Nếu kim loại nhanh chóng bị thụ động thì không nguy hiểm, còn nếu thời gian để thụ động dài thì sẽ có ăn mòn điểm và như vậy là khởi đầu ăn mòn nứt.




***Hình 3.31. Vai trò của bậc trượt trong ăn mòn nứt:***

a) lớp oxyt mỏng bảo vệ;

b) bậc trượt để lộ kim loại trần

Nhiều người ít quan tâm đến giai đoạn khởi đầu vì họ quan niệm rằng các vật liệu công nghiệp luôn hàm chứa các khuyết tật, bất thường bề mặt và chúng là những điểm khởi đầu ăn mòn.

Nhiều khi ăn mòn nứt cũng không bắt đầu bằng các pit (điểm ăn mòn). Ví dụ, thép mềm trong nitrat, hydroxyt, bicacbonat. Trong trường hợp trên các vết nứt cục bộ tại biên giới các hạt tinh thể sẽ gây ăn mòn nứt. Biên giới các hạt không đồng nhất hoá học nên bị ăn mòn ngay cả khi không có ứng suất.

*b) Giai đoạn phát triển (lan truyền)*

Có nhiều cơ chế lan truyền vết nứt nhưng ba cơ chế sau đây được thừa nhận:

*Cơ chế mạch hoạt tính có sẵn*

Theo cơ chế này thì sự lan truyền vết nứt chủ yếu theo biên giới các hạt hoạt động giống như trong ăn mòn tinh giới. Biên giới các hạt có thể bị phân cực anôt do các nguyên tố hợp kim tách ra. Chứng cứ về sự tồn tại một mạch hoạt tính trong thép mềm không có ứng suất là sự phá huỷ của nó trong dung dịch nitrat sôi có áp một dòng anôt (phân cực anôt).

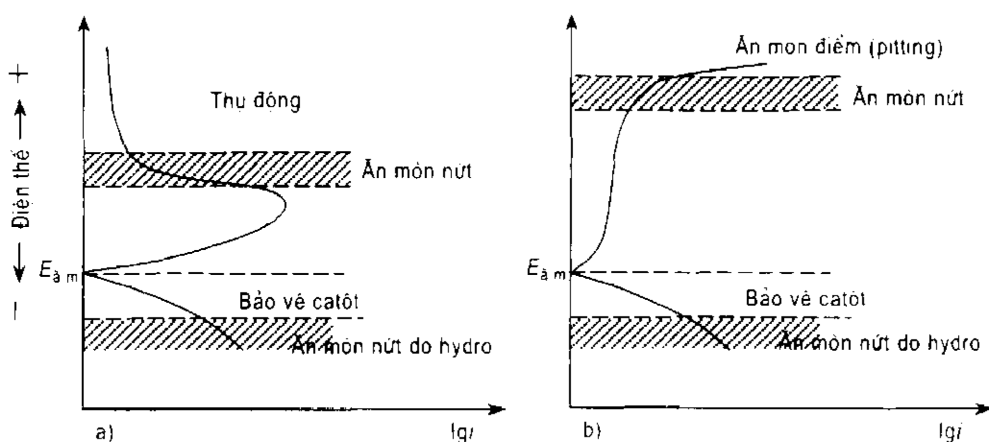
*Cơ chế mạch hoạt tính gây ra bởi biến dạng*

Theo cơ chế này thì sự đứt gãy màng bảo vệ do biến dạng gây ra sẽ dẫn tới sự hoà tan kim loại ở nơi đứt gãy. Tốc độ phát triển (lan truyền) vết nứt bị khống chế bởi ba tiêu chuẩn:

- *Tốc độ đứt gãy màng* là tốc độ biến dạng hay tốc độ lan truyền nứt khi tải trọng tĩnh.
- *Tốc độ đổi mới hoặc thải loại dung dịch* tại đầu mút vết nứt bị khống chế bởi khuếch tán và khả năng tiếp cận của đầu mút nứt với các phần tử xâm thực.
- *Tốc độ thụ động* là điều cần lưu ý, nếu sự tái thụ động rất chậm, thì kim loại sẽ bị hoà tan nhiều cả ở đầu mút vết nứt lẫn bên cạnh. Vết nứt sẽ rộng ra và tù, kết quả là sẽ ngừng nứt. Nếu hợp kim thụ động kém thì xảy ra ăn mòn đều hơn là ăn mòn nứt. Còn nếu sự tái thụ động xảy ra rất nhanh thì tốc độ lan truyền nứt sẽ bị chậm lại.

Tóm lại chỉ khi tốc độ tái thụ động là trung bình thì sự phá huỷ mới lớn nhất.

Quan điểm trên cho thấy rằng điều kiện phát sinh ăn mòn nứt giống như điều kiện hoạt động - thụ động trên đường cong phân cực thế động (potentio-dynamic polarisation curve). Hình 3.32 trình bày đường cong phân cực thế động cho vật liệu thụ động yếu và thụ động mạnh. Ở điện thế âm hơn điện thế ăn mòn thì ban đầu cả hai loại vật liệu đều không nhạy cảm với ăn mòn nứt. Trường hợp này tương ứng với phương pháp chống ăn mòn nứt bằng bảo vệ catôt. Nhưng ở điện thế rất âm thì lại xảy ra ăn mòn nứt do hydro thoát ra (giòn hydro). Đây là điều rất nguy hiểm với vật liệu có độ bền cao, vì nó luôn được sử dụng ở ứng suất lớn và cũng cảnh báo về tác hại của sự bảo vệ catôt quá mức (điện thế quá âm).




***Hình 3.32. Khu vực nhạy cảm với ăn mòn nứt trên đường cong phân cực thế động:***

a) kim loại thụ động yếu;

b) kim loại thụ động mạnh

*Các cơ chế hấp phụ gồm có*

• *Sự hấp phụ các phần tử hoạt động* có trong dung dịch lên bề mặt kim loại sẽ làm suy giảm tính toàn vẹn cơ học tại đầu mút của vết nứt, tạo điều kiện phá huỷ các mối liên kết với năng lượng cần thiết thấp hơn bình thường. Đầu tiên các phần tử hoạt động bị hấp phụ tạo thành liên kết kim loại - phần tử hoạt động làm giảm năng lượng liên kết kim loại - kim loại tạo điều kiện phân ly cơ học dễ dàng. Nói chung các ion hấp phụ đặc biệt thường không phản ứng với kim

loại, nhưng khi có lực kéo tác dụng thì năng lượng nhiệt động của liên kết kim loại - kim loại tăng lên và các ion hấp phụ đặc biệt trở nên hoạt động hơn.

• *Sự hấp phụ các nguyên tử hydro* sẽ làm yếu các liên kết kim loại - kim loại ở đầu vết nứt. Các nguyên tử hydro là sản phẩm của quá trình khử ion $H^+$ tại đầu vết nứt.

Ngoài ra các nguyên tử hydro có thể tạo thành các hydrua kim loại làm cho nó trở nên giòn hoặc len lỏi vào sâu trong kim loại kết hợp thành phân tử hydro nằm trong các hố. Áp suất của hydro tăng dần lên đến mức có thể phá huỷ vật liệu.

### 3.8.2.7. Ăn mòn nứt của một số vật liệu

*a) Ăn mòn nứt thép hợp kim thấp*

Ăn mòn nứt lần đầu tiên được phát hiện ở các lỗ tán nguội rivê của nồi hơi. Nước trong nồi hơi được điều chỉnh đến pH = 9,5 ÷ 11,5 bằng NaOH.

Thép cacbon thấp nhạy cảm với ăn mòn nứt trong môi trường chứa nitrat và xianua. Cơ chế ăn mòn nứt là ăn mòn tinh giới. Trong không khí ẩm chứa hỗn hợp CO + $CO_2$ cũng xảy ra sự phá huỷ tương tự.

Ăn mòn nứt tinh giới cũng xảy ra trên bề mặt ngoài các đường ống dẫn dầu và khí bằng thép hợp kim thấp được chôn trong đất. Môi trường nguy hiểm nhất là hỗn hợp cacbonat + bicacbonat tại nhiệt độ 75°C. Bảo vệ catôt quá cũng gây nên ăn mòn nứt (hình 3.32).

*b) Ăn mòn nứt thép không gỉ*

Phổ biến nhất là ăn mòn nứt thép không gỉ ôstênit trong môi trường clorua nóng. Các halogenua khác cũng có tác dụng tương tự. Ăn mòn nứt thép không gỉ ôstênit thường theo cơ chế xuyên tinh thể. Cần lưu ý hạn chế oxy hoà tan.

*c) Hợp kim niken*

Tăng hàm lượng Ni lên trên 8% sẽ giảm ăn mòn nứt hợp kim ôstênit trong dung dịch clorua nóng.

Thêm Mo cũng có tác dụng cải thiện độ bền với ăn mòn nứt.

Các nhân tố gây ăn mòn nứt thép không gỉ ôstênit cũng gây phá huỷ hợp kim Ni nhưng ở nồng độ và nhiệt độ cao hơn. Hydro có tác dụng tăng cường ăn mòn nứt ở độ sâu.

Hợp kim Ni-Cr-Fe 600 thường dùng làm các ống trao đổi nhiệt bị ăn mòn nứt tinh giới ở nhiệt độ trên $300^oC$. Các hợp kim 690 và 800 bền hơn 600 nhưng vẫn bị ăn mòn nứt.

*d) Hợp kim đồng*

Cái gọi là *nứt theo mùa* (trong môi trường nhiệt đới) của đồng thau (Cu-Zn) dùng làm cactut đạn được biết từ lâu. Phần tử nguy hiểm gây ăn mòn nứt đồng thau gia công nguội là ion $NH_4^+$, tất nhiên cũng cần có nước và oxy hoà tan.

*e) Hợp kim nhôm*

Ăn mòn nứt của hợp kim nhôm nhạy cảm với độ bền, thành phần hợp kim và chế độ gia công nhiệt.

Nhôm sạch và hợp kim tôi đến dưới độ bền cực đại thì bền với ăn mòn nứt hơn.

Ăn mòn nứt trong hợp kim nhôm chủ yếu là tinh giới.

Hợp kim nhôm nhạy cảm với không khí ẩm, nước biển, nước uống.

*f) Titan*

Titan và hợp kim của nó bền với ăn mòn nứt hầu như trong mọi môi trường ngoại trừ một vài môi trường như $HNO_3$ bốc khói, muối nóng chảy, $N_2O_4$...

### 3.8.3. Ăn mòn mỏi

Có nhiều điểm giống nhau giữa ăn mòn mỏi và ăn mòn nứt, nhưng khác nhau ở chỗ ăn mòn mỏi không phải là riêng biệt với một số kim loại. Nó phá huỷ mọi kim loại ở ứng suất thấp hơn ứng suất tĩnh rất nhiều. Trong dung dịch nước độ bền với ăn mòn mỏi thường giảm.

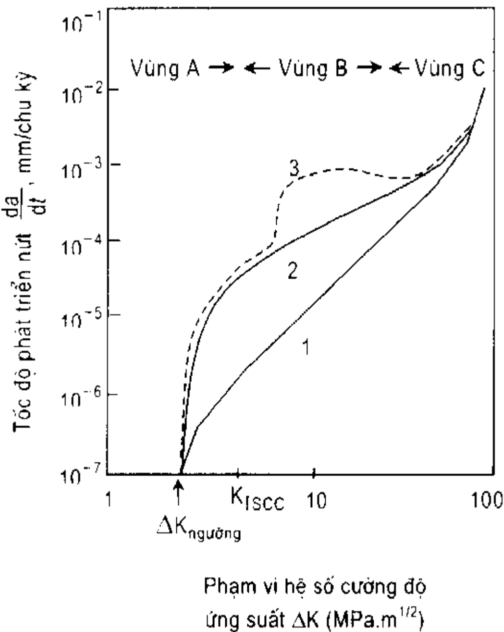
Ăn mòn mỏi bao gồm những giai đoạn sau:

- Tạo thành các dải trượt.
- Tạo thành các mầm nứt cỡ 10 μm.
- Mở rộng mầm nứt theo hướng thuận lợi.

Vết nứt vĩ mô (100 μm đến 1 mm) phát triển theo hướng thẳnggóc với ứng suất chính lớn nhất gây phá huỷ.

Hình 3.33 trình bày các đặc điểm của sự mỏi và ăn mòn mỏi của thép hợp kim thấp trong môi trường trơ và dung dịch nước natri clorua. Trong môi trường

trơ chỉ xảy ra sự mỏi cơ học (đường *1*). Nhưng khi có môi trường nước (đường *2*) thì tại ứng suất thấp đã xảy ra ăn mòn mỏi với tốc độ phát triển vết nứt lớn hơn. Còn tại ứng suất cao thì hai đường *1* và *2* tương tự như nhau. Trên đồ thị hình 3.33 chúng ta cũng vạch ranh giới giữa ba vùng: A (khởi đầu); B (phát triển); C (phá huỷ) như của ăn mòn nứt dưới ứng suất (hình 3.28). Nhờ vậy ta thấy rằng ăn mòn mỏi có thể xảy ra ở mức ứng suất thấp hơn rất nhiều so với ăn mòn nứt ($K_{ISCC}$). Trong ăn mòn nứt tốc độ phát triển nứt trong giai đoạn phát triển hầu như không phụ thuộc hệ số cường độ ứng suất (song song với trục *x*). Ăn mòn mỏi luôn tuân theo luật Paris [xem công thức (3.9)], ngoại trừ khi ăn mòn nứt đồng thời xảy ra (đường *3*), cho nên ta gọi là ăn mòn mỏi - ứng suất ngay cả khi trong hiệu ứng đó có cả cơ chế giòn hydro.




***Hình 3.33. Đường cong ăn mòn mỏi tổng quát:***

1- mỏi cơ học; 2- ăn mòn mỏi; 3- ăn mòn mỏi - ứng suất

Trên đường *3* có một đoạn nằm ngang gồ lên đặc trưng cho cơ chế kép.

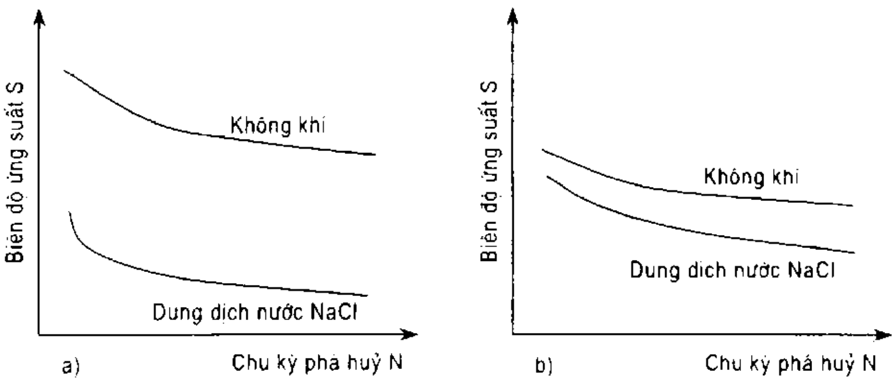
Hình 3.34 cho thấy sự khác nhau giữa mẫu nhẵn và mẫu có khía hình chữ V.

Mẫu nhẵn đòi hỏi có thời gian để môi trường tác dụng đồng thời với ứng suất tạo nên *sự khởi đầu*, cho nên có sự khác nhau giữa hai môi trường. Còn với mẫu khía hình chữ V thì coi như đã có khởi đầu nên tác dụng của hai môi trường không khác nhau nhiều.

Hình 3.35 cho thấy tại tần số 10 Hz không có sự khác nhau giữa các môi trường. Với cùng một hệ số cường độ ứng suất thì tốc độ nứt cực đại ở tần số khoảng 0,01 Hz và tốc độ nứt trong NaCl gấp 10 lần trong không khí vì ở tần số

thấp môi trường có đủ thời gian để phát huy tác dụng. Cho nên tần số mà các công trình biển bị tác động của dao động là trong khoảng 0,1 ÷ 0,01 Hz, không phải là 10 Hz.

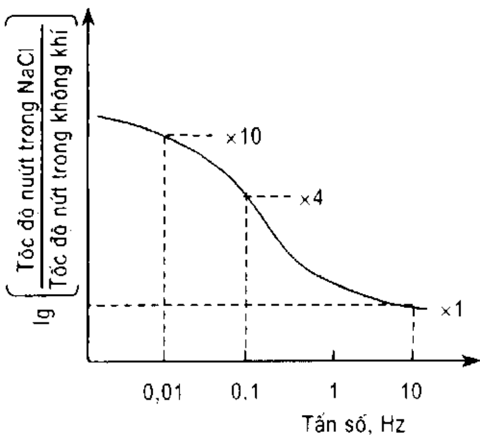
Hình 3.36 trình bày quan hệ giữa biên độ ứng suất và độ bền mỏi.



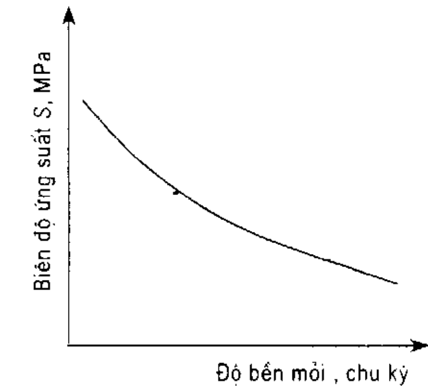

***Hình 3.34. Độ bền phá huỷ của thép hợp kim thấp trong không khí và dung dịch nước NaCl:***

a) mẫu nhẵn;

b) mẫu khía hình chữ V




***Hình 3.35. Phụ thuộc tốc độ nứt vào tần số***




***Hình 3.36. Độ bền mỏi phụ thuộc biên độ ứng suất S***

*Chương 4*

# ĂN MÒN ĐIỆN HOÁ TRONG CÁC MÔI TRƯỜNG KHÁC NHAU

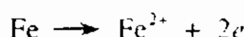
## 4.1. ĂN MÒN ĐIỆN HOÁ TRONG NƯỚC NGỌT

Ăn mòn điện hoá trong nước ngọt phụ thuộc vào thành phần của nó như lượng chất vô cơ, oxy và khí $CO_2$ hoà tan, pH...

Tốc độ ăn mòn của thiết bị có thể thay đổi rất lớn khi thay đổi loại nước ngọt tiếp xúc với nó. Ở một số nơi, các ống dẫn nước có thể bền tới 20 năm, trong khi ở một số nơi khác thì lại phải thay trong một vài năm.

### 4.1.1. Ảnh hưởng của pH

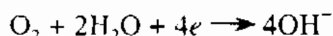
Phản ứng anôt là:



$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$$

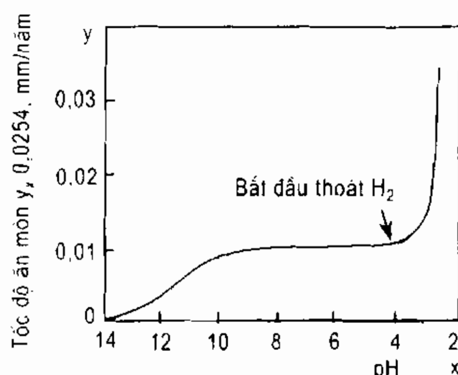
tại mọi giá trị pH.

Nhưng phản ứng catôt thay đổi theo pH. Tại pH = 4 ÷ 10 thì phản ứng catôt là:



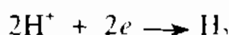
$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^-$$

Tốc độ ăn mòn ít thay đổi và bị khống chế bởi khuếch tán oxy. Trên bề mặt kim loại phủ một lớp oxyt xốp. Bề mặt dưới lớp oxyt có pH = 9,5.



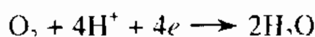

***Hình 4.1. Ảnh hưởng của pH đến sự ăn mòn sắt trong nước có hoà tan oxy. pH điều chỉnh bằng HCl và NaOH***

Tại pH < 4, oxyt bị hoà tan, tốc độ ăn mòn tăng lên vì hydro bắt đầu thoát ra:



$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$$

Sự biến mất lớp oxyt bề mặt cũng tạo điều kiện cho oxy hoà tan đến bề mặt tham gia phản ứng đồng thời.



$$O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$$

Tại pH > 10, tốc độ ăn mòn rất nhỏ vì tạo thành màng thụ động khi có oxy hoà tan. Tất nhiên ở pH khoảng 14 trong dung dịch không có oxy hoà tan tốc độ ăn mòn tăng lên vì tạo thành ion ferrit $HFeO_2^-$ hoà tan.

### 4.1.2. Ảnh hưởng của độ cứng của nước

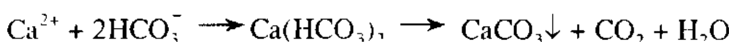
Nước ngọt có thể chứa các ion $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$... Nếu hàm lượng $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ lớn hơn 250 ppm thì được gọi là nước cứng, nếu hàm lượng muối hoà tan nhỏ hơn 50 ppm thì được gọi là nước mềm.

Nước cứng chứa nhiều chất vô cơ tạo điều kiện cho sự hình thành lớp bị phủ canxi cacbonat. Cơ chế như sau:



$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3 \longrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

Khi pH tăng thì phản ứng tạo thành $HCO_3^-$ càng dễ xảy ra:



$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \longrightarrow Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

Khả năng kết tủa $CaCO_3$ đo bằng chỉ số bão hoà SI (saturation index):

$$SI = pH - pH_s \qquad (4.1)$$

pH đo được bằng thực nghiệm

$pH_s$ là pH tại đó nước cân bằng với $CaCO_3$ rắn.

Nếu SI > 0 thì nước đủ độ kiềm để kết tủa $CaCO_3$ và tốc độ ăn mòn giảm.

Tính $pH_s$ bằng công thức:

$$pH_s = (pK_2' - pK_s') + pCa + pAlK \qquad (4.2)$$

trong đó: $pK_2' = -\lg\frac{[H^+].[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$

$pK_s' = -\lg[Ca^{2+}].[CO_3^{2-}]$

$pCa = -\lg[Ca^{2+}]$

$pAlK = -\lg$[độ kiềm tổng quát]

Độ kiềm tổng quát (AlK) mol/l = $2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-]$

SI < 0 cần thiết cho các thiết bị trao đổi nhiệt vì kết tủa $CaCO_3$ làm giảm hiệu suất truyền nhiệt.

## 4.2. ĂN MÒN ĐIỆN HOÁ TRONG NƯỚC BIỂN

### 4.2.1. Tính xâm thực của nước biển

Các thiết bị cảng biển, công nghệ khai thác dầu và các tàu biển... đều bị nước biển ăn mòn.

Nước biển chứa 3 ÷ 3,5% muối hoà tan. Thành phần của nước biển phụ thuộc vị trí địa lý của vùng biển. Ví dụ nước biển Đại Tây Dương có thành phần sau:

Độ muối toàn phần (chủ yếu là NaCl): 34 g;

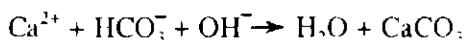
pH = 8,2; độ dẫn điện: 8,2 S/m;

Độ hoà tan của oxy trong nước biển là 12 mg/l ở 5°C, 7 mg/l ở 25°C.

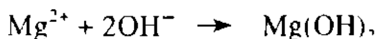
### 4.2.2. Đặc điểm của ăn mòn trong nước biển

Ăn mòn trong nước biển bị kìm hãm chủ yếu bởi quá trình catôt. Ion $Cl^-$ ngăn cản sự tạo thành màng thụ động trên bề mặt kim loại. Nước biển dẫn điện tốt nên không có sự khống chế điện trở.

Người ta thường dùng dung dịch 3,5% NaCl để mô phỏng nước biển, nhưng dung dịch này thường ăn mòn mạnh hơn nước biển, có lẽ vì hàm lượng $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ không đủ để tạo thành lớp $CaCO_3$, $Mg(OH_2)$ bảo vệ. Thật vậy quá trình khử oxy ở catôt làm cho bề mặt kim loại hơi kiềm nên có các phản ứng:

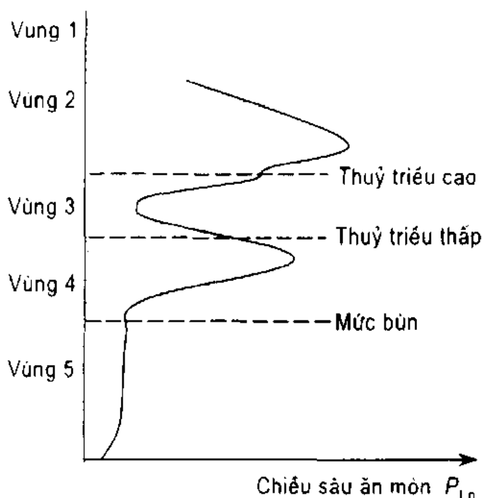


$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow H_2O + CaCO_3$$



$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$$

Hình 4.2 trình bày sự phụ thuộc tốc độ ăn mòn thép cacbon vào khoảng




***Hình 4.2. Ảnh hưởng của độ sâu nước biển đến ăn mòn:***

Vùng 1: ăn mòn khí quyển;

Vùng 2: vùng bắn toé trên mức thuỷ triều cao;

Vùng 3: vùng thuỷ triều;

Vùng 4: ngập nước thường xuyên;

Vùng 5: chôn trong đất

cách đến bề mặt thoáng của nước biển.

Hình 4.2 cho thấy tốc độ ăn mòn lớn nhất là ở vùng bắn toé tại đó oxy hoà tan dễ tiếp cận kim loại và nồng clorua cao hơn đôi chút vì màng ẩm bốc hơi. Tốc độ ăn mòn thấp nhất ở dưới mức bùn vì oxy khó thâm nhập. Tuy nhiên các vi khuẩn khử có mặt trong bùn có thể làm tăng tốc độ ăn mòn.

### 4.2.3. Các biện pháp bảo vệ

Bảo vệ thân tàu bằng sơn, phần thân tàu chìm dưới nước phải dùng sơn đặc biệt có chất độc với vi sinh vật (đồng oxyt, thuỷ ngân oxyt...).

Lớp phủ kim loại cadimi (Cd) bền trong nước biển, còn kẽm thì không dùng được.

Có thể dùng anôt hy sinh hay bảo vệ catôt bằng dòng ngoài.

## 4.3. ĂN MÒN KHÍ QUYỂN

Ăn mòn khí quyển là ăn mòn điện hoá trên bề mặt kim loại có màng nước (nhìn thấy hoặc không) hoặc giọt nước. Màng nước đó có thể do sương mù hoặc mưa tạo nên, trong nước chứa các tạp chất hoà tan từ khí quyển. Nồng độ tạp chất tăng dần lên do nước bốc hơi. Ngoài ra dưới các giọt nước tốc độ ăn mòn cũng tăng lên do tạo thành pin nồng độ oxy (xem hình 3.10).

### 4.3.1. Các nhân tố ảnh hưởng đến ăn mòn khí quyển

#### *4.3.1.1. Độ ẩm*

Độ ẩm là điều kiện cần thiết để xảy ra ăn mòn khí quyển. Màng mỏng nước trên bề mặt kim loại thường do mưa, sương hoặc ngưng tụ gây ra. Tuy nhiên độ ẩm là điều kiện cần nhưng chưa đủ để gây ăn mòn điện hoá. Trong môi trường ẩm ướt, tốc độ ăn mòn bề mặt kim loại sạch cũng rất nhỏ khi khí quyển không ô nhiễm.

Nhiều kim loại như sắt, thép, Ni, Cu, Zn bị ăn mòn trong khí quyển khi độ ẩm tương đối lớn hơn 60%. Độ ẩm tương đối tính bằng công thức sau (với nhiệt độ ≤ 100°C):

$$\theta = \frac{p}{p_s} \cdot 100\% \qquad (4.3)$$

trong đó θ - độ ẩm tương đối;

$p$ - áp suất riêng phần của hơi nước trong khí quyển tại nhiệt độ đã cho;

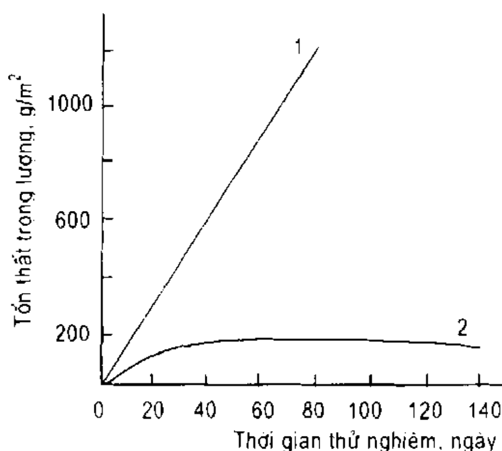
$p_o$ - áp suất bão hoà của hơi nước tại nhiệt độ đã cho.

Nếu độ ẩm lớn hơn 80% thì gỉ của sắt thép trở nên hút ẩm (chất hấp phụ nước) và tốc độ ăn mòn tăng lên.

*4.3.1.2. Chất ô nhiễm*

Màng ẩm mỏng tạo thành do độ ẩm cao hay sương mù thường bão hoà oxy hoặc có các khí hoà tan khác như $CO_2$ (vùng nông thôn), $SO_2$, các hợp chất nitơ, $H_2S$... (vùng công nghiệp) và các ion clorua (vùng biển). Các tạp chất này đều làm tăng tốc độ ăn mòn.

Hình 4.3 cho thấy khi không có $SO_2$ (đường 2) tổn thất trọng lượng rất nhỏ và gần như không đổi sau 40 ngày thử nghiệm. Đó là vì màng sản phẩm ăn mòn có tính bảo vệ nhưng khi có $SO_2$ (đường *1*) thì màng không có tính bảo vệ, tổn thất trọng lượng tăng tuyến tính theo thời gian. Những tạp chất có màng sản phẩm ăn mòn hoà tan bao gồm $SO_2$, $NO_2$, $Cl^-$, $F^-$...




***Hình 4.3. So sánh tốc độ ăn mòn khí quyển thép cacbon khi có $SO_2$ (1) và không có $SO_2$ (2)***

Các sản phẩm ăn mòn hút ẩm và các muối đọng lại trên bề mặt kim loại (từ khí quyển) sẽ làm giảm độ ẩm tương đối cần thiết để ngưng tụ nước tức độ ẩm tới hạn $\theta_{t.h}$. Ví dụ độ ẩm tới hạn của $Na_2SO_4.10H_2O$ là 93%, NaCl - 78%, $NaNO_2$ - 66%, $LiCl.H_2O$ - 15%...

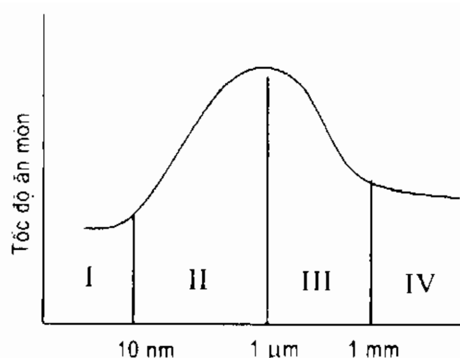
## 4.3.2. Phân loại và cơ chế ăn mòn khí quyển

Trong hầu như mọi trường hợp ăn mòn khí quyển đều có quá trình catôt là khử oxy.

Người ta phân loại ăn mòn khí quyển theo chiều dày màng ẩm (hình 4.4).

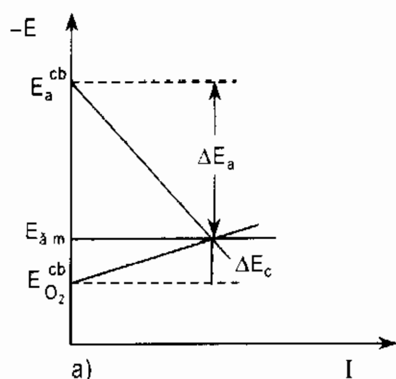
Trong khu vực ăn mòn khô I (dày 10 nm) không có ngưng tụ ẩm, ăn mòn xảy ra theo cơ chế hoá học.

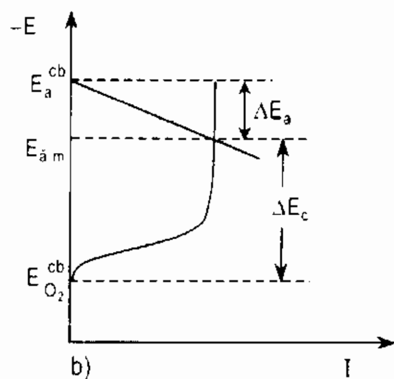
Trong khu vực ăn mòn ẩm II, trên bề mặt kim loại đã có dung dịch điện giải dày từ 10 nm đến 1 μm. Đó là màng hấp phụ, ăn mòn trong khu vực đó khống chế bởi quá trình anôt (hình 4.5a). Vì màng ẩm rất mỏng nên oxy dễ dàng khuếch tán qua màng do đó quá trình catôt không bị cản trở. Quá trình anôt xảy ra phức tạp hơn vì sản phẩm ăn mòn che khuất bề mặt kim loại. Nước không đủ để hydrat hoá các ion kim loại chuyển vào màng ẩm. Khi màng ẩm rất mỏng thì quá trình ăn mòn chủ yếu khống chế bởi điện trở.




***Hình 4.4. Phân loại ăn mòn khí quyển theo chiều dày màng ẩm***

Trong khu vực ăn mòn ướt III, trên bề mặt đã có màng pha dày từ 1 μm đến 1 mm. ở vùng này ta thấy khống chế catôt vì oxy khó thâm nhập bề mặt kim loại (hình 4.5b).




***Hình 4.5. Sơ đồ ăn mòn khí quyển:***

a) ăn mòn ẩm $\Delta E_a >> |\Delta E_c|$;

b) ăn mòn ướt $|\Delta E_c| >> \Delta E_a$

Vùng IV ứng với ăn mòn nhúng hoàn toàn trong dung dịch. Trên thế giới có trường hợp sắt bền hiếm có trong khí quyển. Thật vậy cột sắt ở Đêli thực tế không bị gỉ trong 2500 năm tồn tại. Thành phần của cột sắt đó như sau: C

0,08%, Si 0,05%, S 0,006%, P 0,114%, Mn - vết. Độ bền với ăn mòn của cột đó không chỉ do độ tinh khiết của sắt, khí hậu rất khô ở Đêli mà còn do đã hấp thụ một lượng nhiệt rất lớn vào ban ngày, nên ẩm không thể đọng lại trên bề mặt và nhanh chóng bị khô đi.

### 4.3.3. Sự ăn mòn khí quyển trong các tiểu vùng khí hậu khác nhau

Người ta phân biệt ba loại tiểu vùng khí quyển: nông thôn, thành phố và khu công nghiệp, biển.

#### *4.3.3.1. Khí quyển nông thôn*

Ít ăn mòn vì khí quyển sạch và ít tạp chất.

Trong khí quyển nông thôn, những mái tôn (thép tráng kẽm nóng) có thể bền trong vòng 20 năm cho đến khi lớp kẽm bị hoà tan hoàn toàn. Còn trong khí quyển thành phố, nó chỉ bền trong vài năm cho nên cần bảo vệ bằng lớp sơn.

#### *4.3.3.2. Khí quyển thành phố và khu công nghiệp*

Tạp chất chủ yếu là $SO_2$ do đốt dầu và than. Có $SO_2$ thì nước bị axit hoá, pH có thể đạt tới 3,5, tốc độ ăn mòn tăng (theo qui định nếu nước mưa có pH = 5,5 thì được gọi là "mưa axit").

Ở Việt Nam tổn thất trọng lượng của thép CT3 tính bằng công thức thực nghiệm của Viện Nhiệt đới (1992):

$$P_{11} = at^b, \ g/m^2$$

trong đó $t$ - thời gian, năm;

$a$ và $b$ thay đổi theo địa phương như sau:

| Tỉnh | Vĩnh Phú | Hà Nội | Thành phố Hồ Chí Minh |
|---|---|---|---|
| $a$ | 152,344 | 190,777 | 295,353 |
| $b$ | 0,748 | 0,714 | 0,609 |

Trong khí quyển thành phố, những mái che bằng đồng chịu ăn mòn rất tốt vì được phủ một lớp bảo vệ màu xanh xám gồm cacbonat và đồng sunfat.

#### *4.3.3.3. Khí quyển biển*

Trong khí quyển biển luôn có các giọt nước nhỏ mang bởi sương mù, sóng, gió có chứa ion $Cl^-$, cho nên tốc độ ăn mòn lớn không kém khu công nghiệp mấy.

Để đánh giá độ nguy hiểm của ăn mòn khí quyển tại các tiểu vùng khác nhau ngoài tạp chất và nhiệt độ ta phải lưu ý đến thời gian thấm ướt bề mặt kim loại.

Theo Gôlubev thời gian thấm ướt (h) gồm:

$$\tau_{chung} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5 \qquad (4.4)$$

trong đó $\tau_1$ - thời gian mưa;

$\tau_2$ - thời gian có sương mù;

$\tau_3$ - thời gian cần thiết để khô bề mặt sau khi mưa và sương mù;

$\tau_4$ - thời gian sương mù;

$\tau_5$ - thời gian nồm.

Bề mặt bị ướt có màng pha hoặc màng hấp phụ. Màng pha tạo thành do nước mưa rơi hoặc sương đọng trực tiếp hoặc khi độ ẩm xấp xỉ 100%. Màng hấp phụ hình thành khi độ ẩm tương đối bằng 60 ÷ 70%.

Độ ẩm tương đối, tại đó bắt đầu ngưng tụ hấp phụ ẩm gọi là độ ẩm tới hạn $\theta_{t.h}$.

Trên đồng độ ẩm tới hạn lớn hơn trên sắt $\theta_{t.h}^{Cu} > \theta_{t.h}^{Fe}$ tức là trên sắt dễ ngưng tụ ẩm hơn.

### 4.3.4. Biện pháp chống ăn mòn khí quyển

Có hai phương pháp bảo vệ kim loại khỏi ăn mòn khí quyển:

- Lớp phủ bảo vệ bao gồm các lớp sơn, mạ ta sẽ xem xét ở các chương sau.
- Tạo thành hợp kim như thép không gỉ, hợp kim Ni, hợp kim Al...

Ngoài ra có thể dùng các chất ức chế hay hơi nếu vật liệu được giữ trong không gian kín.

## 4.4. ĂN MÒN TRONG ĐẤT

### 4.4.1. Tính xâm thực của đất

Rất nhiều dụng cụ và thiết bị chôn ngầm trong đất: ống dẫn nước, khí, dầu, cáp điện và điện thoại... nên hàng năm phải sửa chữa và thay thế một lượng lớn các loại kể trên vì bị hư hỏng do ăn mòn.

Đất là môi trường không đồng nhất. Tuỳ theo địa phương mà đặc tính của đất khác nhau rất nhiều.

Tính xâm thực của đất phụ thuộc các yếu tố sau:

- Độ thâm nhập của không khí và nước vào trong đất. Bản thân độ thâm nhập này lại phụ thuộc cấu tạo hạt và độ xốp của đất.

- Độ ẩm của đất.

- Độ muối của đất.

- Độ dẫn điện.

Trong thực tế người ta thường chỉ đo pH và độ dẫn điện của đất. Trong đa số trường hợp pH = 5 ÷ 8. Ta có thể dự đoán rằng một nền đất ẩm, axit, ít thông khí, độ dẫn điện tốt (> 0,2 S/m) sẽ rất xâm thực. Những số liệu dưới đây cho thấy sự tương quan giữa điện trở và tính xâm thực của đất.

| Điện trở riêng Ω.m | < 5 | 5 ÷ 10 | 10 ÷ 20 | 20 ÷ 100 | > 100 |
|---|---|---|---|---|---|
| Tính xâm thực của đất | Rất cao | Cao | Tương đối cao | Trung bình | Thấp |

Tăng độ ẩm của đất sẽ tăng tính xâm thực của nó. Tuy nhiên ẩm quá (15 ÷ 18%) sẽ làm giảm tính xâm thực vì oxy khó thâm nhập bề mặt kim loại. Đất cát xâm thực hơn đất sét. Đôi khi ta cũng gặp đất axit (pH = 3 ÷ 4) hoặc kiềm (pH = 10 ÷ 12). Các loại đất này có tính xâm thực cao.

Ngoài ra sự ăn mòn kim loại trong đất còn chịu ảnh hưởng của vi sinh vật và nhiệt độ nữa.

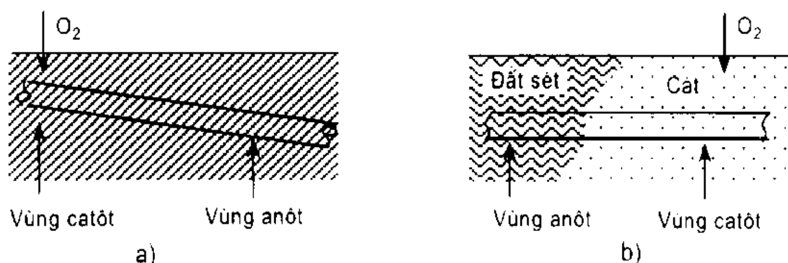
### 4.4.2. Đặc điểm của quá trình ăn mòn trong đất

Ăn mòn trong đất có quá trình catôt là khử oxy, trừ trường hợp đất rất axit thì có thể là khử ion $H^+$.

Cấu trúc không đồng nhất của đất có thể tạo ra các cặp pin ăn mòn do thông khí oxy không đều.

Hình 4.6 là minh hoạ hai trường hợp thông khí không đều. Nơi oxy đến nhiều hơn sẽ là catôt, còn nơi oxy khó đến sẽ là anôt và bị phá huỷ. Các vùng anôt và catôt có thể cách xa nhau hàng trăm mét, thậm chí hàng cây số.

Ăn mòn dưới đất có đặc điểm kim loại bị phá huỷ ở dạng ăn mòn điểm, hố sâu, rỗ và chủ yếu ở mặt dưới của ống.




***Hình 4.6. Hình thành cặp pin do thông khí ($O_2$) không đều trong đất:***

a) đặt ống với với độ sâu không đều;

b) độ xốp của đất khác nhau.

Logan đưa ra công thức kinh nghiệm sau:

$$P_{tn} = K\tau^n$$

trong đó $P_{tn}$ - chiều sâu thâm nhập cực đại của vết rỗ, tạo thành sau thời gian τ;

K - hệ số tỷ lệ;

$n$ - hằng số phụ thuộc vào loại kim loại và chủ yếu vào độ thông khí của đất. Trong đất thông khí tốt (cát, á sét) thì $n$ = 0,1 ÷ 0,2. Trong đất thông khí kém (than bùn, đất sét nặng) thì $n$ = 0,6 ÷ 0,7.

Trong phần lớn các loại đất thì quá trình ăn mòn xảy ra với kìm hãm quá trình catôt do khó vận chuyển oxy đến bề mặt kim loại. Trong đất xốp cũng có thấy kìm hãm quá trình anôt. Còn khi anôt và catôt xa nhau thì có kìm hãm do điện trở.

Trong khu vực công nghiệp, gần đường sắt chạy điện... các thiết bị ngầm trong đất cũng bị ăn mòn do dòng điện lạc (xem mục 2.6.2.7).

### 4.4.3. Biện pháp phòng tránh ăn mòn dưới đất

Có hai phương pháp chính:

- Sơn, phủ, bịt bọc kim loại bằng các lớp phủ bitum hoặc polime (một hoặc nhiều lớp).

- Bảo vệ điện hoá bằng anôt hy sinh hay bảo vệ catôt bằng dòng ngoài.

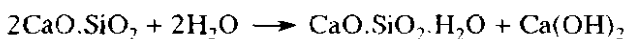
Thông thường người ta kết hợp cả hai phương pháp trên.

## 4.5. ĂN MÒN TRONG BÊTÔNG

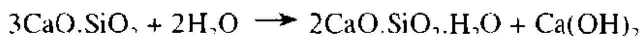
Nghiên cứu ăn mòn cốt thép trong bêtông là một vấn đề rất quan trọng và tốn kém. Hàng ngàn cầu, mặt đường, cầu vượt... bị ăn mòn phá huỷ đòi hỏi phải sửa chữa kịp thời để đảm bảo an toàn cho nhân dân.

### 4.5.1. Đặc điểm của ăn mòn bêtông

Bêtông là một tổ hợp gồm ximăng, vật liệu độn (cát, đá, sỏi) nước và các phụ gia. Kết hợp cốt thép với bêtông sẽ làm tăng sức bền chống ngoại lực, tạo sự vững chắc cho công trình. Lớp bêtông bao bọc bên ngoài bảo vệ cho cốt thép tránh những tác động cơ học và hoá học của môi trường. Trong quá trình đóng rắn của bêtông các thành phần khoáng của ximăng bị thuỷ hoá tạo ra môi trường kiềm cao (pH = 13 ÷ 14)



$$2CaO.SiO_2 + 2H_2O \rightarrow CaO.SiO_2.H_2O + Ca(OH)_2$$



$$3CaO.SiO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CaO.SiO_2.H_2O + Ca(OH)_2$$



$$3Al_2O_3.SiO_2 + 4H_2O \rightarrow 2Al_2O_3.SiO_2 + H_2O + 2Al(OH)_3$$



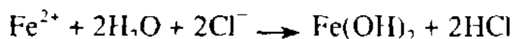
$$Na_2O + H_2O \rightarrow NaOH$$



$$K_2O + H_2O \rightarrow KOH$$

Quá trình thuỷ hoá tiếp tục xảy ra ngay cả trong thời gian sử dụng của bêtông.

Ở pH cao (13 ÷ 14) trên bề mặt thép hình thành một màng thụ động sít, đặc bảo vệ cốt thép khỏi bị ăn mòn. Cốt thép trong bêtông có thể rất bền với ăn mòn nếu bêtông loại trừ được không khí và nước tiếp xúc với thép. Nếu lớp bêtông quá mỏng hoặc xốp thì tác nhân gây ăn mòn cốt thép chủ yếu là nước có hoà tan oxy thâm nhập. Trong bêtông khô cốt thép không bị ăn mòn. Cốt thép trong bêtông bão hoà nước thường xuyên cũng ít bị hư hại vì oxy khó thâm nhập qua pha lỏng. Ở những bêtông khô, ướt xen kẽ oxy thâm nhập dễ dàng, cốt thép bị ăn mòn nhiều hơn. Ion $Cl^-$ hoà tan phá huỷ màng thụ động, thép cacbon bị ăn mòn. Ion $Fe^{2+}$ tạo thành sẽ bị thuỷ phân, môi trường trở nên axit, ăn mòn càng tăng:



$$Fe^{2+} + 2H_2O + 2Cl^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2HCl$$

$CO_2$ của không khí phản ứng với $Ca(OH)_2$ tạo thành $CaCO_3$ làm giảm pH trong lỗ xốp nên cũng làm tăng ăn mòn. Thâm nhập của $CO_2$ gây ăn mòn cực đại trong bêtông ướt nhưng không bão hoà nước.

### 4.5.2. Biện pháp chống ăn mòn cốt thép trong bêtông

a. Lớp bêtông phải dày ít nhất 50 mm để đảm bảo phủ kín cốt thép và phải có độ gắn bám tốt với cốt thép.

b. Tỷ số nước/ximăng phải nhỏ để bêtông sau đóng rắn có ít lỗ xốp.

c. Cốt thép phải sạch không có gỉ, gắn bám tốt với bêtông.

Tuy nhiên có ý kiến cho rằng bề mặt bị gỉ nhẹ lại tăng liên kết với bêtông.

Có thể dùng lớp phủ epoxy cho cốt thép trong trường hợp đặc biệt. Thường hay dùng lớp phủ kẽm hơn, nhưng không nên dùng trong trường hợp có mặt ion $Cl^-$.

Bảo vệ catôt bằng dòng ngoài, tỏ ra có triển vọng, tuy nhiên chưa đủ thời gian để đánh giá hiệu quả của nó. Phải cẩn thận khi bảo vệ catôt bằng dòng ngoài cho cốt thép dự ứng lực vì có nguy cơ giòn hydro.

## 4.6. ĂN MÒN VI SINH

Ăn mòn vi sinh là sự ăn mòn trong điều kiện có tác dụng tăng cường của vi sinh vật và sản phẩm hoạt động của nó. Sự ăn mòn vi sinh chủ yếu gây ra do vi sinh vật sống trong đất, bể chứa nước, nước ngầm.

Ăn mòn vi sinh có tính mùa rõ rệt, mạnh nhất trong mùa xuân ấm áp và ẩm ướt thuận lợi cho sự phát triển của vi khuẩn.

Các vi khuẩn hiếu khí, cần oxy để hoạt động cũng như các vi khuẩn kỵ khí, không cần oxy đều làm tăng ăn mòn.

### 4.6.1. Vi khuẩn hiếu khí

Vi khuẩn hiếu khí tiêu thụ oxy, gây ăn mòn do:

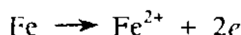
a. Tạo thành bùn loãng là các polime do vi khuẩn tiết ra để cải thiện môi trường sinh sản. Bùn loãng bám trên bề mặt kim loại. Các vi khuẩn tạo thành bùn loãng gồm có nấm sợi, tảo, nguyên bào, tảo cát và vi khuẩn. Những vi khuẩn oxy hoá sắt hay sunfua cũng tạo ra bùn loãng. Bùn loãng che phủ ở bề mặt kim loại, tạo nên pin thông khí không đều đồng thời tạo nên môi trường ẩn nấp của vi khuẩn kỵ khí.

b. Oxy hoá các sunfua trong kim loại tạo thành axit $H_2SO_4$ là tác nhân gây

ăn mòn mạnh. Tuy nhiên khí có mặt ion sunfat, thì vai trò quan trọng của vi khuẩn oxy hoá sunfua là tạo ra bùn loãng làm môi trường kỵ khí cục bộ nuôi dưỡng vi khuẩn khử sunfat.

Vi khuẩn oxy hoá sunfua hoạt động tốt trong môi trường axit (pH = 0 ÷ 6). Nồng độ $H_2SO_4$ có thể đạt tới 10%.

c. Oxy hoá $Fe^{2+}$ thành $Fe^{3+}$ ít hoà tan. Nồng độ $Fe^{2+}$ giảm tạo điều kiện cho phản ứng anôt xảy ra dễ dàng:



$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$

Ở những nơi màng sơn bị hư hỏng, thì các sắt (III) hydroxyt kết tủa và lớn lên tạo nơi ẩn nấp cho vi khuẩn kỵ khí.

Vi khuẩn oxy hoá sắt phát triển tốt ở pH = 4 ÷ 10. Sản phẩm ăn mòn có màu vàng đỏ, đỏ máu hay da lươn (đỏ nâu).

### 4.6.2. Vi khuẩn kỵ khí

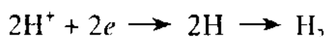
Vi khuẩn kỵ khí chủ yếu là vi khuẩn khử sunfat. Chúng phát triển tốt tại pH = 5 ÷ 9 (tốt nhất là pH = 6 ÷ 7,5).

Do hoạt động của chúng các ion sunfat bị khử thành sunfua:



$$SO_4^{2-} \xrightarrow{\text{vi khuẩn}} S^{2-} + 4O$$

Phản ứng catôt:



$$2H^+ + 2e \rightarrow 2H \rightarrow H_2$$

Các nguyên tử H sơ sinh sẽ tác dụng với oxy sinh ra trong quá trình khử sunfat và phản ứng catôt sẽ được tăng cường dẫn đến tăng ăn mòn.

Sự tạo thành các ion $S^{2-}$ và $H_2S$ sẽ tăng cường ăn mòn. Sự có mặt của ion $Fe^{2+}$ trong dung dịch cũng làm tăng ăn mòn. Nếu lượng ion sắt vừa đủ để liên kết toàn bộ $H_2S$ thì trên bề mặt sẽ tạo thành một lớp kết tủa sắt sunfua xốp khiến cho sự khử oxy hoà tan trở nên dễ dàng. Ăn mòn sẽ là dạng ăn mòn điểm (pitting). Sản phẩm ăn mòn có màu đen. Tuy nhiên cũng có một số công trình nghiên cứu cho thấy FeS có tính bảo vệ trong môi trường nước chứa $H_2S$ được chỉnh đến pH = 8 hoặc cao hơn.

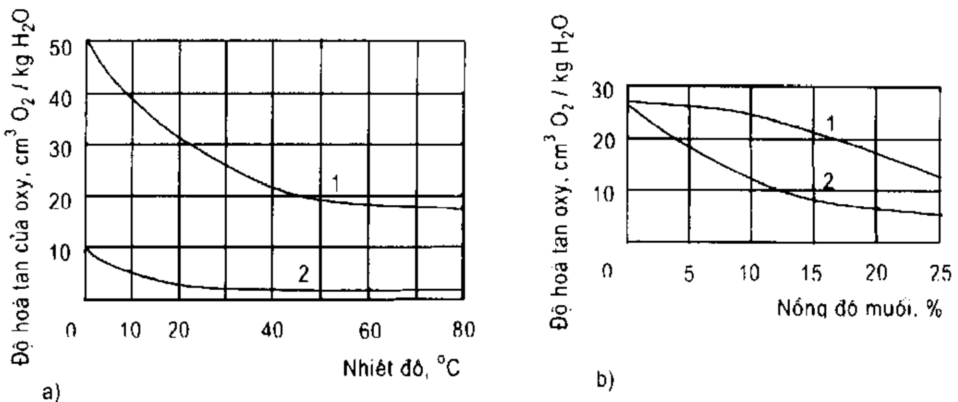
*Chương 5*

# BẢO VỆ KIM LOẠI

## 5.1. BẢO VỆ KIM LOẠI BẰNG CÁCH BIẾN ĐỔI MÔI TRƯỜNG

### 5.1.1. Loại trừ các cấu tử gây ăn mòn

Phần lớn các kim loại dùng chế tạo thiết bị và máy móc đều bền trong môi trường trung tính không chứa oxy. Ta có thể trung hoà dung dịch một cách dễ dàng, nhưng rất khó loại trừ oxy. Độ hoà tan của oxy trong môi trường nước phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất riêng phần của oxy ($P_{O_2}$) và nồng độ muối trong dung dịch.

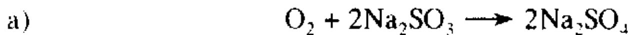



**Hình 5.1.** ***Độ hoà tan của oxy trong dung dịch nước:***

1- $P_{O_2}$ = 1 at; 2- $P_{O_2}$ = 0,2 at

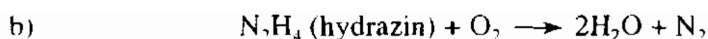
Loại trừ oxy có thể thực hiện theo các cách sau:

#### *5.1.1.1. Loại oxy bằng các phản ứng hoá học*



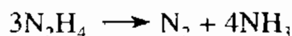
a) $$O_2 + 2Na_2SO_3 \longrightarrow 2Na_2SO_4$$

Ở nhiệt độ thường tốc độ của phản ứng trên chậm. Ta có thể dùng chất xúc tác để tăng tốc độ (ví dụ, thêm 0,001 ppm ion $Co^{2+}$).

b) 

$$N_2H_4 \text{ (hydrazin)} + O_2 \longrightarrow 2H_2O + N_2$$

Ở nhiệt độ cao hydrazin sẽ bị phân huỷ:



$$3N_2H_4 \longrightarrow N_2 + 4NH_3$$

Sử dụng hydrazin loại trừ được nguy cơ tạo thành muối, tuy nhiên $N_2H_4$ và $NH_3$ gây ăn mòn đồng và hợp kim của nó. Thừa sunfit cũng gây ăn mòn thép.

#### *5.1.1.2. Loại trừ oxy bằng phương pháp vật lý*

Phương pháp này bao gồm:

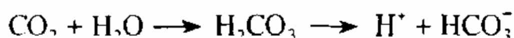
- Đun nóng dung dịch cho oxy bay ra.

- Xử lý nước trong chân không có thể giảm nồng độ oxy xuống còn 0,005 ppm.

Những phương pháp này được dùng để loại trừ oxy trong nồi hơi.

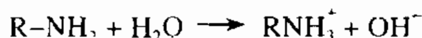
#### *5.1.1.3. Loại trừ các cấu tử gây ăn mòn khác*

Ngoài oxy, khí cacbonic ($CO_2$) cũng gây ăn mòn vì phản ứng



$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3 \longrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

làm giảm pH. Các amin $R-NH_2$ thường dùng để trung hoà axit nhờ phản ứng thuỷ phân sinh ra $OH^-$



$$R-NH_2 + H_2O \longrightarrow RNH_3^+ + OH^-$$

### 5.1.2. Bảo vệ kim loại bằng chất ức chế ăn mòn

Chất ức chế ăn mòn là những chất mà ta thêm vào môi trường một lượng rất nhỏ nhưng kìm hãm đáng kể tốc độ ăn mòn.

Có hai loại chất ức chế chủ yếu:

- Ức chế gây thụ động.
- Ức chế hấp phụ.

Để đánh giá tính hiệu quả của ức chế ta dùng khái niệm "Hệ số tác dụng bảo vệ $Z$":

$$Z = \frac{(i_{am})_o - (i_{am})_{uc}}{(i_{am})_o} \cdot 100\% \qquad (5.1)$$

trong đó $(i_{am})_o$ - tốc độ ăn mòn khi không có ức chế;

$(i_{am})_{uc}$ - tốc độ ăn mòn khi có ức chế.

Ngay cả khi nồng độ chất ức chế $C_{uc} = 10^{-4}$ mol/l thì Z cũng vượt quá 95%.

Độ phủ bề mặt $\theta_{uc}$ của kim loại bởi các phần tử hấp phụ có vai trò quan trọng ăn mòn vì nó cô lập một phần bề mặt với môi trường. Từ phương trình (2.30) cho đường cong phân cực tổng ta có thể viết:

$$i = (1 - \theta_{uc})\left[B_{Fe}\exp\left(\frac{E_i}{b'_{Fe}}\right) - A_H\exp\left(\frac{E_i}{a'_H}\right)\right] \quad (5.2)$$

hay

$$i = (1 - \theta_{uc})(i_{am})_o\left[\exp\left(\frac{E_i - E_{am}}{b'_{Fe}}\right) - \exp\left(-\frac{E_i - E_{am}}{a'_H}\right)\right] \quad (5.3)$$

$$(i_{am})_{uc} = (1 - \theta_{uc})(i_{am})_o \quad (5.4)$$

Rút ra

$$\theta_{uc} = 1 - \frac{(i_{am})_{uc}}{(i_{am})_o} \quad (5.5)$$

Có thể tiên đoán tốc độ ăn mòn nếu biết đường đẳng nhiệt hấp phụ của chất ức chế $\theta_{uc} = f(C_{uc})$ trong đó $C_{uc}$ là nồng độ chất ức chế. Nếu các phần tử hấp phụ chiếm vị trí cố định trên bề mặt không tác dụng với nhau và năng lượng hấp phụ không phụ thuộc độ phủ bề mặt $\theta_{uc}$ thì ta có đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir:

$$\theta_{uc} = \frac{k.C_{uc}}{1 + k.C_{uc}} \quad (5.6)$$

$k$ - hằng số.

Tuy nhiên ít khi gặp đường đẳng nhiệt lý tưởng này.

Nếu bề mặt kim loại không đồng nhất về năng lượng hấp phụ thì ta có đường đẳng nhiệt Temkin:

$$\theta_{uc} = k_1\lg(k_2 - C_{uc}) \quad (5.7)$$

$k_1$, $k_2$ - các hằng số.

Nếu ta giả thiết rằng bề mặt là đồng nhất và năng lượng giảm tuyến tính khi tăng độ phủ bề mặt thì cũng thu được kết quả như (5.7). Đường đẳng nhiệt hấp phụ Temkin đúng khi độ phủ bề mặt có giá trị trung bình $0,2 \le \theta_{uc} \le 0,8$.

Nếu ta thừa nhận rằng có sự tương tác giữa các phần tử hấp phụ láng giềng thì có đường đẳng nhiệt hấp phụ Frumkin:

$$\frac{\theta_{uc}}{1-\theta_{uc}}\exp[f\theta_{uc}] = kC_{uc} \quad (5.8)$$

Để mô tả sự phụ thuộc độ phủ bề mặt vào nồng độ chất ức chế ta dùng đường đẳng nhiệt Freindlich:

$$\theta_{ưc} = kC_{ưc}^{m} \qquad (5.9)$$

### *5.1.2.1. Chất ức chế gây thụ động*

Kim loại trở nên thụ động khi có mặt các chất ức chế loại này. Để gây thụ động kim loại các chất ức chế loại này phải đáp ứng hai tiêu chuẩn:

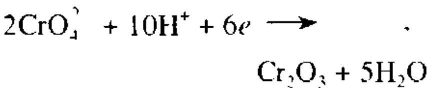
1) Điện thế cân bằng oxy hoá - khử của chất tham gia phản ứng catôt $E_c^{cb}$ phải dương hơn điện thế Flade $E_F$:

$$E_c^{cb} > E_F$$

2) Tốc độ của phản ứng catôt tại thế điện thế Flade $E_F$ phải lớn hơn mật độ dòng tới hạn:

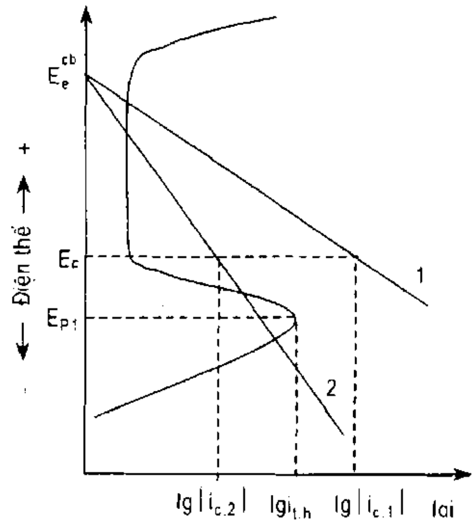
$$|i_c|_{E_F} > i_{th}$$

Ví dụ chất ức chế $Na_2Cr_2O_4$ bảo vệ thép trong hệ thống làm lạnh:



$$2CrO_4^{2-} + 10H^+ + 6e \longrightarrow Cr_2O_3 + 5H_2O$$

$Cr_2O_3$ tạo thành lớp thụ động trên bề mặt thép.




***Hình 5.2. Sơ đồ ăn mòn khi dùng ức chế thụ động:***

1- nồng độ ức chế đủ lớn;

2- nồng độ ức chế không đủ lớn

Sử dụng chất ức chế gây thụ động bất lợi và nguy hiểm khi nồng độ của nó không đủ để

$$|i_c|_{E_F} > i_{th}$$

Hình 5.2 cho thấy khi nồng độ chất ức chế không đủ lớn (đường *2*) thì $|i_{c,2}|_{E_F} < i_{th}$, đường catôt cắt đường anôt tại khu vực hoạt động, nên chất ức chế không có tác dụng. Khi nồng độ ức chế đủ lớn (đường *1*) thì $|i_{c,1}|_{E_F} > i_{th}$, kim loại được bảo vệ.

Nồng độ tối thiểu $C_{min}$ của $CrO_4^{2-}$, $NO_2^-$ khoảng $10^{-3} \div 10^{-4}$ mol/l. Tăng nồng độ ion $Cl^-$ sẽ làm cho mật độ dòng tới hạn và thụ động tăng và do đó nồng độ $C_{min}$ của chất ức chế gây thụ động phải lớn hơn.

Một số chất kết hợp với oxy hoà tan trong dung dịch sẽ trở thành chất ức chế gây thụ động. Đó là các hợp chất kiềm như NaOH, $Na_2CO_3$. Khi tăng pH thì $i_{th}$ trở nên rất nhỏ nên kim loại sẽ dễ bị thụ động hơn.

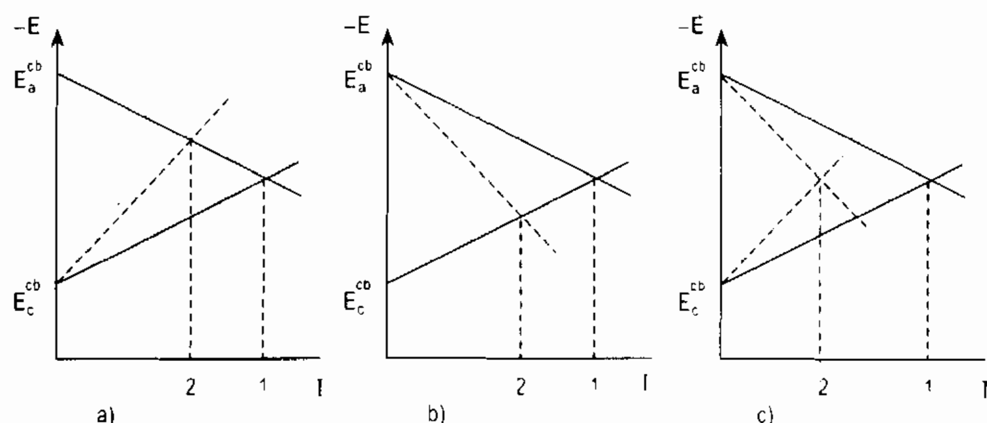
Các chất borat, silicat, photphat cũng có những tính chất tương tự.

### *5.1.2.2. Những chất ức chế hấp phụ (không gây thụ động)*

Những chất ức chế loại này thường có nguồn gốc hữu cơ. Chúng hoà tan vào dung dịch (hoặc ít tan) và kìm hãm tốc độ ăn mòn do hấp phụ che phủ bề mặt kim loại.

Chúng có thể kìm hãm phản ứng anôt, catôt hay cả hai đồng thời. Chúng được gọi là chất ức chế chế catôt, anôt hay hỗn hợp.

Hình 5.3 là sơ đồ Evans của sự ăn mòn trong dung dịch có chất ức chế catôt, anôt và hỗn hợp tương ứng.




**Hình 5.3.** ***Sơ đồ Evans về ăn mòn:***

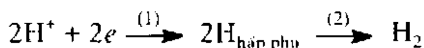
a) Dung dịch có chất ức chế catôt:
1- $I_{ăm}$ trong dung dịch không có ức chế;
2- $I_{ăm}$ trong dung dịch có ức chế catôt

b) Dung dịch có chất ức chế anôt:
1- $I_{ăm}$ trong dung dịch không có ức chế;
2- $I_{ăm}$ trong dung dịch có ức chế anôt

c) Dung dịch có chất ức chế hỗn hợp:
1- $I_{ăm}$ trong dung dịch không có ức chế;
2- $I_{ăm}$ trong dung dịch có ức chế hỗn hợp

Các chất ức chế hấp phụ hay được dùng trong môi trường axit.

Các chất ức chế chứa lưu huỳnh có thể gây giòn hydro trong thép vì chúng kìm hãm giai đoạn 2 của phản ứng khử catôt của ion $H^+$.

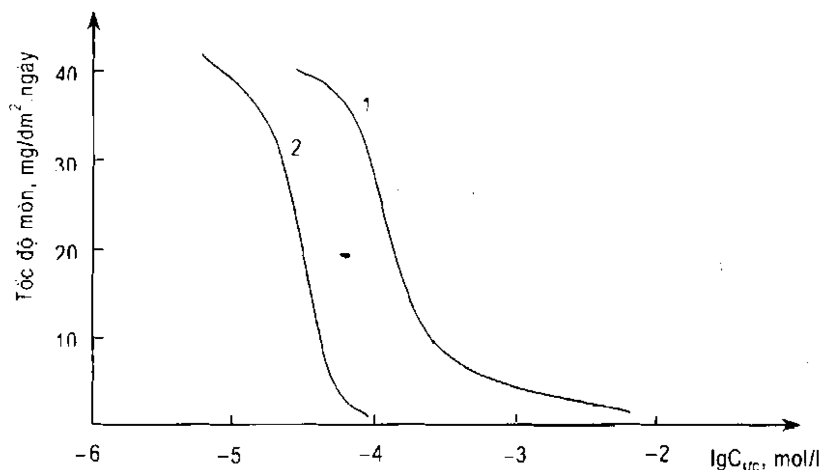


$$2H^+ + 2e \xrightarrow{(1)} 2H_{\text{hấp phụ}} \xrightarrow{(2)} H_2$$

do đó tăng sự thấm hydro vào trong các tinh thể kim loại.

Chất ức chế không gây thụ động có hiệu quả ngay cả khi hàm lượng của nó trong dung dịch rất nhỏ, miễn là đủ tạo thành một lớp hấp phụ sít chặt, chiều dày một vài phân tử.

Hình 5.4 trình bày ảnh hưởng của nồng độ chất ức chế đến sự ăn mòn thép cacbon trong axit $H_2SO_4$.




***Hình 5.4. Ảnh hưởng của nồng độ chất ức chế đến ăn mòn thép cacbon 0,1% trong axit $H_2SO_4$ 5% ở 70°C:***

1- thioure;

2- *o*- và *p*-tolyl thioure

### *5.1.2.3. Áp dụng chất ức chế trong môi trường nước*

Chất ức chế ăn mòn được dùng nhiều nhất trong các hệ thống tuần hoàn. Hệ thống dung dịch chảy qua một lần tiêu thụ quá nhiều chất ức chế nên không kinh tế. Hiệu quả của chất ức chế sẽ bị giảm khi tính xâm thực của dung dịch tăng. Nhiều chất ức chế là chất độc hại (cromat, arsen), do đó hiện nay Luật Môi trường hạn chế việc sử dụng chúng. Nhiều chất ức chế có hiệu quả với nhiều loại kim loại và hợp kim (bảng 5.1), tất nhiên pH, nhiệt độ và các điều kiện khác là riêng biệt cho từng loại. Một chất ức chế kim loại này, có thể xâm thực kim loại kia.

***Bảng 5.1. Hiệu quả của chất ức chế trong nước có pH gần trung tính***

| Kim loại | Bromat | Natrit | Benzoat | Borat | Phosphat | Silicat | Tanin |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Thép mém | H | H | H | H | H | V | V |
| Gang | H | H | K | T | | V | V |
| Kẽm | H | K | K | H | H | V | V |
| Đồng | H | I | I | H | T | V | V |
| Nhôm | H | I | I | T | | V | V |

*Ghi chú:* H - hiệu quả; K - không hiệu quả; V - hiệu quả vừa; I - ít hiệu quả; T - thất thường.

Có ba loại môi trường rất hay dùng chất ức chế:

- Nước công nghiệp (làm lạnh) ở pH gần trung tính (5 ÷ 9).

- Dung dịch axit tẩy gỉ.

- Công nghệ dầu thô và chưng cất dầu.

Ít dùng chất ức chế trong nước uống vì độc và giá thành cao. Chỉ được dùng các chất ức chế không độc.

Bảng 5.2 thống kê các chất ức chế hay dùng trong công nghiệp.

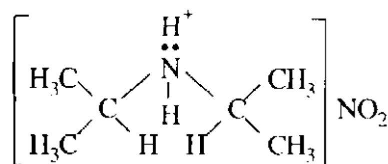
### *5.1.2.4. Chất ức chế bay hơi*

Đó là những hợp chất vô cơ hay hữu cơ có áp suất hơi đủ cao, ngay cả nhiệt độ thường, để nhanh chóng chiếm một thể tích khép kín. Những hợp chất này hấp phụ lên bề mặt kim loại và bảo vệ nó khỏi tác dụng của môi trường xâm thực.

Những chất ức chế bay hơi thường dùng trong bao gói bảo quản những mặt hàng bằng kim loại.

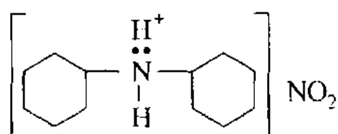
Mỗi kim loại, nhất là kim loại màu có một chất ức chế riêng.

Ví dụ, amoni nitrit diazopropyl




có tác dụng bảo vệ Cr, monel (70% Ni + 30% Cu) và thiếc nhưng lại tăng nhanh tốc độ ăn mòn Cu, đồng thanh (Cu - Sn), bạc, Al và đồng thau.

Để bảo vệ thép trong khí quyển kín ta thường dùng dixyclohexyl amoni nitrit $(C_6H_{11})_2NH_2NO_2$, công thức khai triển của nó là




*Bảng 5.2. Các chất ức chế công nghiệp*

| Môi trường | Chất ức chế |
|---|---|
| **Nước** | |
| - Nước uống | Kết tủa $CaCO_3$, silicat, polyphosphat, muối kẽm |
| - Nước làm lạnh tuần hoàn | $CrO_4^{2-}$, $NO_3^-$ ở nồng độ 300 ÷ 500 ppm |
| | Canxi polyphosphat 15 ÷ 37 ppm |
| | Silicat 20 ÷ 40 ppm |
| - Chất làm lạnh trong ôtô | Nitrit, benzoat, borax, phosphat |
| | Natri mercaptobenzotiazol |
| | Benzotriazol (vòng benzen ngưng tụ với N=N–NH) |
| - Nước ngưng nồi hơi | Chất trung hoà: amoniac, morpholin $O(CH_2-CH_2)_2NH$ |
| | Xyclohexamin, benzylamin |
| | Amin mạch dài thẳng 1 ÷ 3 ppm |
| - Nước biển và nước muối | Nước muối làm lạnh: $C_2O_4^{2-}$ 2000 ÷ 3300 ppm |
| | Nước biển loãng $NaNO_2$ 3 ÷ 10% |
| **Dung dịch axit tẩy gỉ** | |
| $H_2SO_4$ | Phenylthioure, di-ortho-tolyl thioure, mercaptan, sunfua 0,003 ÷ 0,01% |
| HCl | Pyridin, quinolin, các amin, dexylamin, phenyl thioure, dibenzylsulfoxid |

## 5.2. BẢO VỆ KIM LOẠI BẰNG THAY ĐỔI ĐIỆN THẾ ĐIỆN CỰC

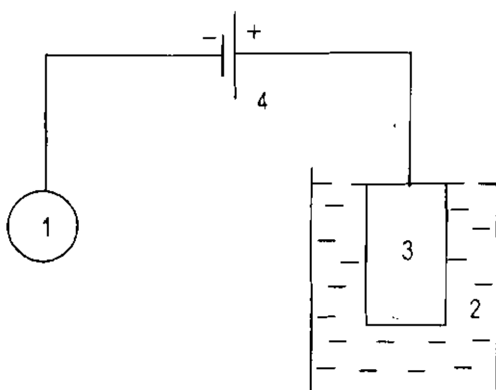
Phương pháp này chỉ được dùng để bảo vệ kim loại nhúng trong môi trường có độ dẫn điện ion, ví dụ trong dung dịch hoặc dưới đất.

Đồ thị Pourbaix giản đơn của sắt (hình 1.13) cho thấy nếu dịch chuyển điện thế của sắt đến vùng miễn dịch hoặc thụ động thì sắt sẽ không bị ăn mòn. Từ đó người ta thấy rằng có thể bảo vệ kim loại bằng thay đổi điện thế điện cực.

Nếu điện thế của kim loại được dịch chuyển về phía âm hơn thì ta nói kim loại được bảo vệ catôt. Nếu điện thế của kim loại được dịch chuyển về phía dương hơn thì nó được bảo vệ anôt.

### 5.2.1. Bảo vệ catôt bằng dòng ngoài

Thiết bị cần bảo vệ được nối với cực âm của nguồn điện một chiều, còn điện cực phụ (anôt) nối với cực dương (hình 5.5).




*Hình 5.5:*

1- thiết bị cần bảo vệ;

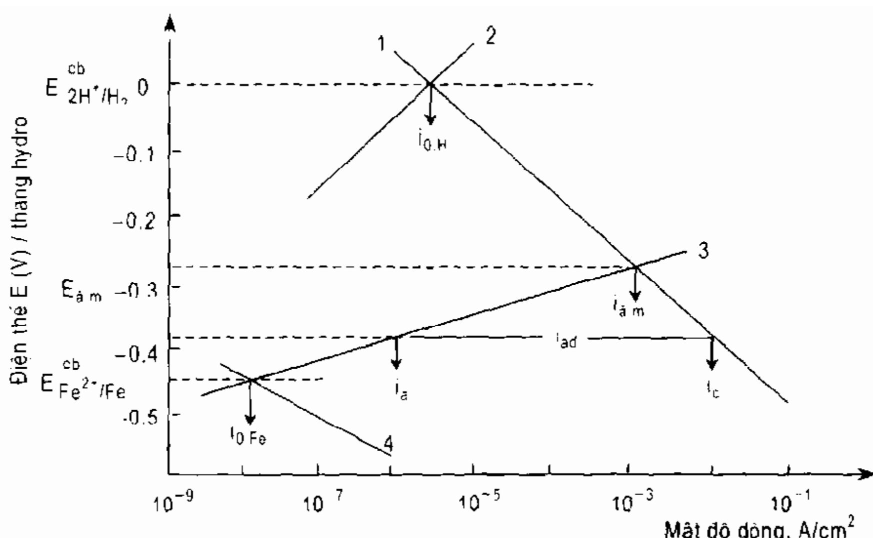
2- chất độn dẫn điện;

3- điện cực phụ (anôt);

4- nguồn điện một chiều

Sơ đồ đường cong phân cực (hình 5.6) sẽ giải thích tại sao khi phân cực catôt bằng dòng ngoài có thể giảm được tốc độ ăn mòn.

Ta thấy trước khi phân cực catôt mật độ dòng ăn mòn $i_{am} = 10^{-3}$ A/cm$^2$ tức $10^3$ μA/cm$^2$. Phân cực catôt khoảng 120 mV, mật độ dòng ăn mòn giảm xuống còn $i_a = 1$ μA/cm$^2$. Trường hợp này đòi hỏi áp đặt một mật độ dòng $i_{ad} = 1,5.10^{-2}$ A/cm$^2$ tức khoảng 150 A cho 1 m$^2$. Đó là một mật độ dòng quá cao không kinh tế, vì vậy bảo vệ catôt trong môi trường axit là không thực tế. Nhưng nếu là môi trường trung tính có oxy hoà tan thì ta lại có một hình ảnh khác hẳn (hình 5.7).



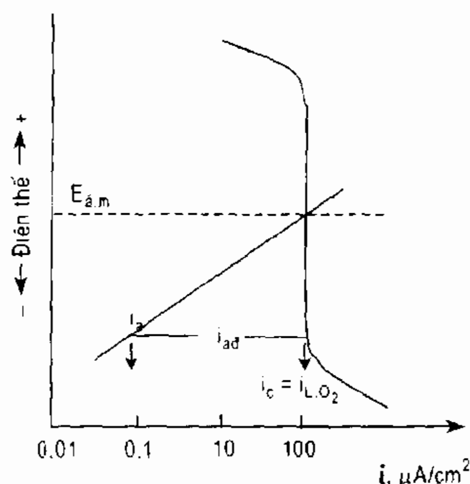

***Hình 5.6. Bảo vệ catôt bằng dòng ngoài ($i_{ad}$) cho thép trong môi trường axit:***

đường 1: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ ; đường 2: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$ ;

đường 3: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ ; đường 4: $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$

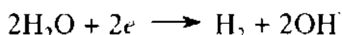
Tốc độ ăn mòn bị kìm hãm bởi sự khuếch tán oxy hoà tan và $i_{ăm} = -i_{L\,O_2} = 100\ \mu A/cm^2$.

Khi dịch chuyển điện thế về phía âm hơn điện thế ăn mòn ($E_{ăm}$) 120 mV thì tốc độ ăn mòn chỉ còn $i_{ăm} = i_a = 0{,}1\ \mu A/cm^2$. Vì mật độ dòng điện áp đặt $i_{ad}$ lớn nhất cũng chỉ bằng $i_{L\,O_2}$ và bằng $100\ \mu A/cm^2$ nên bảo vệ catôt trong trường hợp này rất kinh tế. Mặt khác trong dung dịch này các chất phủ, bịt bọc bền với ăn mòn, cho nên dòng điện áp đặt còn có thể giảm xuống nhỏ hơn.




***Hình 5.7. Bảo vệ catôt cho thép bằng dòng ngoài $i_{ad}$ trong nước biển trung tính thoáng khí (có oxy hoà tan)***

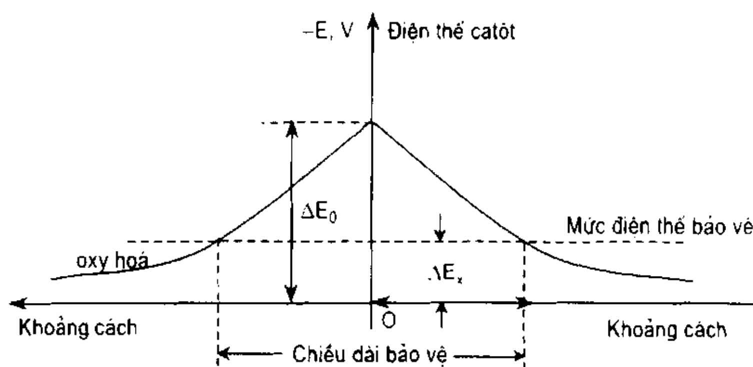
Nếu ta phân cực catôt quá thì nước sẽ bị khử:



$$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

Các chất phủ, bịt bọc bị phá huỷ, ngoài ra còn gây giòn hydro (hình 3.32).

### *5.2.1.1. Phân bố điện thế và dòng điện*




***Hình 5.8. Phân bố điện thế theo khoảng cách tới điểm nối với anôt (O)***

Giả sử ta có một ống chôn ngầm dưới đất được bảo vệ catôt.

Điện thế của ống tại khoảng cách $x$ tới đầu nối 0 với anôt:

$$E_x = E_o \exp(-\alpha x) \qquad (5.10)$$

Dòng điện đi trong ống tại khoảng cách x tới đầu nối 0 với anôt:

$$I_x = I_o \exp(-\alpha x) \qquad (5.11)$$

trong đó $E_o$, $I_o$ - điện thế và cường độ dòng tại điểm nối với anôt.

$\alpha$ - hệ số giảm thế và dòng:

$$\alpha = \frac{R_s}{R_K} \qquad (5.12)$$

ở đây $R_s$ - điện trở của một đơn vị chiều dài ống;

$R_K$ - điện trở đặc trưng:

$$R_K = (R_s.R_L)^{1/2} \qquad (5.13)$$

$$R_L = \frac{(E_x - E_o)}{(I_x - I_o)} \qquad (5.14)$$

$R_L$ có tên là điện trở rò của ống.

$(E_x - E_0)$ bao gồm điện thế rơi qua lớp phủ, bịt bọc và phân cực điện hoá tại giao diện (bề mặt phân chia) kim loại - lớp phủ. $E_x$ và $I_x$ sẽ bằng không tại $x = \infty$.

Phương trình giảm thế và dòng giữa 2 điểm nối với anôt cách nhau $2d$ là:

$$E_x = \frac{E_0 \cos h\alpha(d-x)}{\cos h\alpha d} \qquad (5.15)$$

$$\left[\cos hx = \frac{\left(e^x + e^{-x}\right)}{2}\right]$$

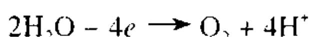
$$I_x = \frac{I_0 \sin h\alpha(d-x)}{\sin h\alpha d} \qquad (5.16)$$

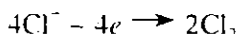
$$\left[\sin hx \text{ hay } shx = \frac{1}{2}\cdot\left(e^x - e^{-x}\right)\right]$$

Sự biến thiên điện thế giữa 2 điểm nối với anôt vẽ theo phương trình (5.15) được trình bày trên hình 5.8.

### *5.2.1.2. Vật liệu anôt cho bảo vệ catôt bằng dòng ngoài*

Trước kia vật liệu anôt thường dùng là sắt thép vụn phế thải, bị hoà tan anôt trong quá trình bảo vệ. Ngày nay các loại anôt tan này chỉ được dùng ở những nơi anôt và thiết bị cần bảo vệ được chôn trong bùn và cát thềm lục địa, tại đó khí thoát ra khó phân tán. Các anôt thường dùng là thép, gang, hợp kim chì, titan mạ Pt. Gần đây người ta còn dùng anôt titan phủ hỗn hợp oxyt để bảo vệ bêtông. Anôt loại này có thể đặt ngay trên bêtông. Người ta thấy rằng trên anôt phủ hỗn hợp oxyt giàu iridi, phản ứng sinh ra oxy xảy ra thuận lợi hơn phản ứng sinh clo. Thoát oxy hoặc thoát clo đều sinh ra một lượng axit như nhau:







Nhưng axit HClO là chất oxy hoá mạnh, nên nó huỷ hoại mạnh bêtông ở lân cận anôt.

Bảng 5.3 trình bày tính chất của một số anôt.

*Bảng 5.3. Anôt dùng cho bảo vệ catôt bằng dòng ngoài*

| Vật liệu | Hao tổn, kg/A.năm | Khuyên dùng |
|---|---|---|
| Ta hay Nb mạ Pt | $8.10^{6}$ | Biển, nước uống, chất độn cacbon, chất lỏng rất sạch |
| Ti mạ Pt | $8.10^{-6}$ | Môi trường biển và nước uống |
| Thép silic cao | 0,25 ÷ 1,0 | Nước uống, đất |
| Thép | 6,8 ÷ 9,1 | Biển và chất độn cacbon |
| Sắt | Khoảng 9,5 | Biển và chất độn cacbon |
| Pb - Pt | 0,09 | Biển |
| Pb - Ag | 0,09 | Biển |
| Graphit | 0,1 ÷ 1 | Biển, nước uống |

#### *5.2.1.3. Thiết kế bảo vệ catôt bằng dòng ngoài*

Các bước thiết kế:

1. Chọn mật độ dòng bảo vệ.
2. Tính dòng tổng ($i \times S_{\text{bảo vệ}}$).
3. Tính điện trở đất.
4. Tính dây dẫn.
5. Tính điện thế của chỉnh lưu.
6. Thiết kế mạch điện.
7. Chọn vị trí cho trạm thử nghiệm.
8. Vẽ thiết kế.

a) Chất độn bao quanh anôt và có nhiệm vụ:

- Hạ thấp điện trở tiếp xúc anôt với môi trường.
- Dẫn điện trực tiếp từ anôt sang chất độn.

Chất độn cabon gồm 95% than cốc.

b) Điện trở đất - anôt:

Với anôt tròn đặt nằm ngang đơn độc:

$$R_{11} = \frac{\rho}{2\pi L}\left(\ln\frac{4L}{d} - 1\right), \Omega \qquad (5.17)$$

Với anôt tròn đặt thẳng đứng đơn độc:

$$R_V = \frac{\rho}{2\pi L}\left(\ln\frac{8L}{d} - 1\right), \Omega \qquad (5.18)$$

trong đó ρ - điện trở suất của đất hoặc chất độn, Ω.cm.

Khi anôt đặt trong chất độn thì hai điện trở mắc nối tiếp là từ anôt đến chất độn và từ chất độn đến đất.

Khi có nhiều anôt mắc song song thì:

$$R = \frac{\rho}{4\pi NL}\left(\ln\frac{8L}{d} - 1 + \frac{2L}{S}\ln 0{,}656N\right) \qquad (5.19)$$

trong đó $R$ - điện trở của các anôt nối song song, Ω;

ρ - điện trở suất của đất, Ω.cm;

$N$ - số anôt song song;

$L$ - chiều dài anôt, cm;

$d$ - đường kính anôt, cm;

$S$ - khoảng cách các anôt, cm.

c) Điện trở của lớp phủ và bịt bọc

Sự hút ẩm làm giảm điện trở của lớp bịt bọc khoảng 10% trong vòng 2,5 năm. Người ta cũng có thể tính được điện trở rò của lớp phủ.

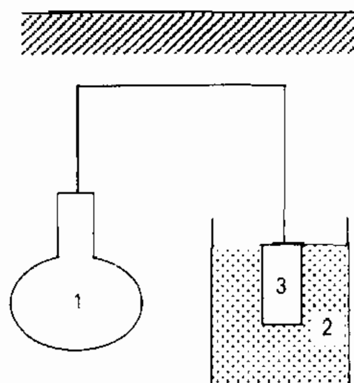
### 5.2.2. Bảo vệ catôt bằng anôt hy sinh (protectơ)

Kim loại cần bảo vệ nối với kim loại khác có điện thế âm hơn (hình 5.9).

Sơ đồ đường cong phân cực được trình bày trên hình 5.10. Trong trường hợp này thì thiết bị kim loại được bảo vệ còn protectơ bị hoà tan. Nó đã hy sinh để bảo vệ thiết bị nên có tên là anôt hy sinh.

Trước khi lắp đặt anôt hy sinh thì đường phân cực anôt *2* và đường phân cực catôt *1* cắt nhau tại O. Tốc độ ăn mòn khi thiết bị chưa được bảo vệ là Iăm và điện thế ăn mòn là $E^{tb}_{ă.m}$.

Khi lắp thêm anôt hy sinh thì đường phân cực catôt vẫn là đường *1*. Nhưng bây giờ ta có hai đường phân cực anôt: đường *2* của thiết bị với phản ứng anôt là: $Me_{tb} \rightarrow Me^{n+}_{tb} + ne$ và đường *3* của anôt hy sinh với phản ứng anôt là: $Me_{a.h.s} \rightarrow Me^{m+}_{a.h.s} + me$.

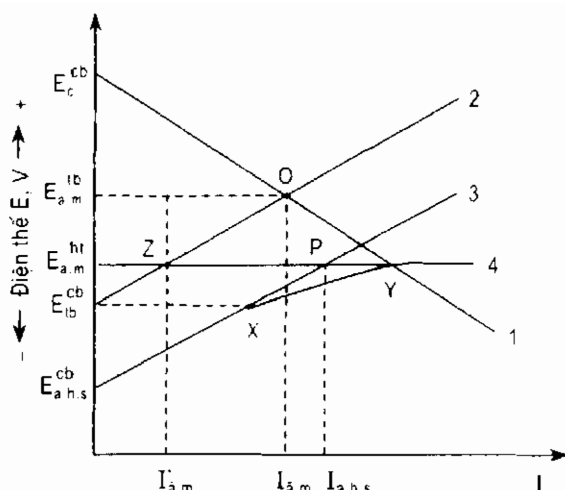



*Hình 5.9. Sơ đồ bảo vệ bằng anôt hy sinh:*

1- thiết bị cần bảo vệ;

2- vỏ bọc hoạt hoá gồm thạch cao + đất sét + $Na_2SO_4$;

3- anôt hy sinh




*Hình 5.10. Sơ đồ đường cong phân cực bảo vệ catôt bằng anôt hy sinh:*

1- đường cong phân cực catôt;

2- đường cong phân cực anôt trên thiết bị: $Me_{tb} \rightarrow Me_{tb}^{n+} + ne$

3- đường cong phân cực anôt trên anôt hy sinh: $Me_{a.h.s} \rightarrow Me_{a.h.s}^{m+} + me$

4- đường cong phân cực anôt tổng (cộng hai đường anôt *2* và *3*)

Do đó ta phải cộng hai đường *2* và *3* để được đường cong phân cực anôt tổng *4*. Đường *4* bắt đầu từ $E_{a.hs}^{cb}$ (điện thế cân bằng của anôt hy sinh) đi qua *X* cắt đường *1* tại *Y*. Từ *Y* gióng đường thẳng góc với trục tung được điện thế ăn mòn của hệ thống $E_{a.m}^{ht}$. Đường $E_{a.m}^{ht}$ *Y* cắt đường *2* tại *Z*. Từ *Z* hạ đường thẳng góc với trục *I* ta được dòng điện ăn mòn $I'_{a.m}$ của thiết bị đã được bảo vệ.

Từ hình 5.10 ta thấy rằng $I'_{a.m} < I_{a.m}$ như vậy kim loại đã được bảo vệ, còn anôt hy sinh sẽ hoà tan với tốc độ là $I_{a.hs}$.

### *5.2.2.1. Điện thế làm việc, điện thế bảo vệ và hiệu điện thế tác dụng*

a) Điện thế làm việc của anôt hy sinh là điện thế của nó khi nối với thiết bị

cần bảo vệ (có nghĩa là điện thế mạch đóng). Vì các anôt thương mại được chế tạo sao cho nó có phân cực rất nhỏ trong điều kiện làm việc khắc nghiệt nên điện thế làm việc tiếp cận với điện thế mạch hở. Nếu có cách biệt lớn (> 50 mV) giữa hai điện thế trên thì anôt coi như không đạt yêu cầu.

b) Điện thế bảo vệ là điện thế, tại đó sự ăn mòn kim loại sẽ dừng hoặc rất nhỏ. Các kim loại khác nhau có điện thế bảo vệ khác nhau (bảng 5.4).

***Bảng 5.4. Điện thế bảo vệ của các kim loại trong nước biển***

| Kim loại | Điện thế bảo vệ (V) so điện cực clorua bạc |
|---|---|
| Thép và sắt | |
| Môi trường háo khí | −0,8 |
| Môi trường kỵ khí | −0,9 |
| Chì | −0,55 |
| Hợp kim đồng | −0,45 đến −0,6 |

c) Hiệu điện thế tác dụng là hiệu số giữa điện thế của thiết bị (bị phân cực nối với anôt) và điện thế làm việc của anôt. Khi thiết kế thì hiệu điện thế tác dụng lấy bằng hiệu số giữa điện thế bảo vệ của thiết bị và điện thế làm việc của anôt:

$$\Delta E_{td} = E_{bv}^{tb} - E_{lv}^{a} \qquad (5.20)$$

### *5.2.2.2. Dung lượng và hiệu suất của anôt hy sinh*

Dung lượng là tổng điện tích (dòng điện × thời gian) do một đơn vị khối lượng anôt sản ra khi hoà tan điện hoá. Dung lượng đo bằng số Ah cho 1 kg (Ah/kg).

Nghịch đảo của dung lượng là tốc độ tiêu thụ đo bằng kg/A.năm.

Dung lượng lý thuyết của anôt có thể tính theo định luật Faraday. Dung lượng thực tế của anôt thường nhỏ hơn lý thuyết.

Hiệu suất của anôt là phần trăm dung lượng lý thuyết được thực hiện trong thực tế:

$$\text{Hiệu suất } \eta = \frac{\text{dung lượng thực tế}}{\text{dung lượng lý thuyết}} \times 100\% \qquad (5.21)$$

### 5.2.2.3. Yêu cầu với anôt hy sinh

Anôt hy sinh phải đáp ứng các yêu cầu sau:

1- Phải có hiệu điện thế tác dụng đủ lớn. Yêu cầu này bao gồm cả việc anôt hy sinh phải có điện thế âm hơn của thiết bị cần bảo vệ.

2- Vật liệu anôt phải có điện thế làm việc ít nhiều không đổi trong một phạm vi mật độ dòng nào đó. Tóm lại là anôt phải có phân cực nhỏ khi dòng điện chạy qua và đặc điểm của phân cực có thể tiên đoán được.

3- Vật liệu anôt phải có dung lượng cao, ổn định, không bị thụ động trong môi trường làm việc, ăn mòn đều, đủ bền cơ khí, hiệu suất cao (gần với lý thuyết).

### 5.2.2.4. Vật liệu anôt hy sinh

Có thể bảo vệ catôt phần lớn kim loại, nhưng thông dụng nhất là bảo vệ thép cacbon trong môi trường tự nhiên (nước, cát, đất). Như đã nói ở trên để bảo vệ catôt thì anôt hy sinh phải có điện thế âm hơn kim loại cần bảo vệ.

Li, Na, K có điện thế âm nhất nhưng bị ăn mòn cực nhanh trong môi trường nước. Chỉ còn Mg, Al và kẽm là có thể dùng được và được làm nền để chế tạo ba loại anôt hy sinh.

Bảng 5.5 trình bày một số anôt điển hình và các thông số kỹ thuật.

***Bảng 5.5. Các thông số kỹ thuật của một số anôt hy sinh***

| Hợp kim | Môi trường | Điện thế làm việc (so với điện cực bạc clorua) trong nước biển | Hiệu thế tác dụng $\Delta E_{td}$, V | Dung lượng, Ah/kg |
|---|---|---|---|---|
| Al-Zn-Hg | Nước biển | −1,0 ÷ 1,05 | 0,2 ÷ 0,25 | 2600 ÷ 2850 |
| Al-Zn-In | Nước biển | −1,0 ÷ −1,10 | 0,2 ÷ 0,3 | 2300 ÷ 2650 |
| Al-Zn-Sn | Nước biển | −1,0 ÷ −1,05 | 0,2 ÷ 0,25 | 925 ÷ 2600 |
| Zn | Nước biển | −0,95 ÷ −1,03 | 0,15 ÷ 0,23 | 760 ÷ 780 |
| Zn-Al-Cd | Nước biển | −1,05 | | 780 |
| Mg-Al-Zn | Nước biển | −1,5 | 0,7 | 1230 |
| Mg-Mn | Nước biển | −1,7 | 0,9 | 1230 |

Nhìn vào bảng 5.5 ta thấy hợp kim Mg có điện thế làm việc rất âm, do đó có hiệu điện thế tác dụng lớn còn hợp kim của nhôm lại có dung lượng gần gấp đôi của kẽm và magie. Như vậy nếu trong hệ thống bảo vệ catôt cần có dòng điện lớn trong thời gian ngắn, hoặc cần phải thắng một điện trở lớn thì nên dùng hợp kim Mg, còn nếu cần sẵn sàng cung cấp dòng trong một thời gian dài thì nên dùng hợp kim nhôm.

Để cải thiện sự hoạt động của anôt hy sinh ta thường cho thêm các phụ gia hợp kim và kiểm soát chặt chẽ hàm lượng tạp chất trong anôt vì các tạp chất, chủ yếu là đồng và sắt, ảnh hưởng xấu đến hoạt động của anôt hy sinh.

### 5.2.2.5. Thiết kế hệ thống bảo vệ catôt bằng anôt hy sinh

*a) Diện tích cần bảo vệ và tầm quan trọng của chất phủ*

Ít khi thiết bị không phủ một lớp bảo vệ. Vì vậy diện tích cần bảo vệ sẽ là:

$$\text{Diện tích bảo vệ} = \frac{\text{Toàn bộ diện tích thiết bị} \times \text{phần lớp phủ bị hỏng (\%)}}{100}$$

Tất nhiên phần trăm lớp phủ bị hỏng thay đổi theo thời gian (bảng 5.6).

***Bảng 5.6. Phần lớp phủ bị hỏng của các thiết bị ngoài khơi (%)***

| Thời gian phục vụ của lớp phủ, năm | Phần bị hỏng, % | | |
|---|---|---|---|
| | Khởi đầu | Giữa | Cuối |
| 10 | 2 | 7 | 10 |
| 20 | 2 | 15 | 30 |
| 30 | 2 | 25 | 60 |
| 40 | 2 | 40 | 90 |

*b) Mật độ dòng bảo vệ*

Mật độ dòng bảo vệ phụ thuộc nhiệt độ, tốc độ chảy, lớp gỉ bảo vệ, tình trạng chôn thiết bị, độ muối và vi khuẩn.

Điều quan trọng là phải chọn đúng mật độ dòng bảo vệ. Nếu cao quá sẽ dẫn tới quá bảo vệ, nếu nhỏ quá thì giảm tuổi thọ của công trình. Ví dụ để bảo vệ thép trần trong vịnh Arập thì mật độ dòng bảo vệ là 90 ÷ 130 mA/m$^2$.

*c) Tính khối lượng anôt hy sinh*

Tổng khối lượng anôt cần thiết để bảo vệ thiết bị:

$$W = \frac{i_{tb}.A.l.8760}{C} \qquad (5.22)$$

trong đó $W$ - tổng khối lượng anôt, kg;

$A$ - diện tích cần bảo vệ, $m^2$;

$i_{tb}$ - mật độ dòng điện trung bình để bảo vệ thiết bị, $A/m^2$;

$l$ - tuổi thọ công trình theo thiết kế, năm (1 năm = 8760 h);

$C$ - dung lượng của anôt, Ah/kg.

*d) Công suất của anôt hy sinh*

Công suất của anôt là cường độ do anôt sản ra theo thiết kế. Nó phụ thuộc vào hình dáng anôt, điện trở của môi trường điện thế bảo vệ và điện thế làm việc:

$$I = \frac{\left|E^{a}_{lv} - E^{tb}_{bv}\right|}{R} \qquad (5.23)$$

trong đó $E^{a}_{lv}$ - điện thế làm việc của anôt, V;

$E^{tb}_{bv}$ - điện thế bảo vệ của thiết bị, V;

$I$ - công suất anôt, A;

$R$ - điện trở anôt, Ω.

Điện thế bảo vệ của thép trong môi trường nước biển háo khí là –0,80 V so với điện cực bạc clorua.

*e) Điện trở của anôt hy sinh*

Dưới đây là các công thức tính điện trở anôt $R$ trong điều kiện nhúng. Cũng có những công thức tương tự cho điều kiện chôn.

• Thanh anôt nhỏ đặt cách thiết bị tối thiểu 30 cm (với $L > 4r$):

$$R_a = \frac{\rho}{2\pi L}\cdot\left[\ln\frac{4L}{r} - 1\right] \qquad (5.24)$$

trong đó ρ - điện trở suất;

$L$ - chiều dài của anôt;

$r$ - bán kính anôt (với các thanh anôt không phải hình trụ, thì $r = \frac{C}{2\pi}$; $C$ là chu vi mặt cắt).

• Thanh anôt đặt cách thiết bị tối thiểu 30 cm và $L < 4r$:

$$R_a = \frac{\rho}{2\pi L}\cdot\left\{\ln\left[\frac{2L}{r}\left(1+\sqrt{1+\left(\frac{r}{2L}\right)^2}\right)\right]+\frac{r}{2L}-\sqrt{1+\left(\frac{r}{2L}\right)^2}\right\} \qquad (5.25)$$

• Anôt tấm phẳng:

$$R_a = \frac{\rho}{2S} \qquad (5.26)$$

$S$ - trung bình cộng chiều dài và chiều rộng anôt.

• Các anôt có hình dạng khác và hình vòng đeo tay:

$$R_a = \frac{0{,}315\rho}{\sqrt{A}} \qquad (5.27)$$

$A$ - bề mặt anôt

Để tính điện trở anôt phải biết điện trở suất của môi trường.

f) Tuổi thọ của anôt hy sinh

$$T = \frac{MU}{IE} \qquad (5.28)$$

$T$ - tuổi thọ của anôt, năm;

$M$ - khối lượng của một anôt, kg;

$U$ - hệ số sử dụng anôt, với anôt kiểu vòng đeo tay, $U = 0{,}75 \div 0{,}8$;

$E$ - tốc độ tiêu hao anôt, kg/A.năm;

$I$ - công suất anôt, A.

g) Số lượng anôt

Số lượng anôt $N$ tính theo:

$$N = \frac{Ai_{th}}{I} \qquad (5.29)$$

$N \times M$ phải lớn hơn hoặc bằng $W$.

### 5.2.3. Bảo vệ anôt

Phương pháp này chỉ dùng cho kim loại có khả năng bị thụ động. Trước khi đi sâu vào nguyên tắc của phương pháp bảo vệ anôt, ta thử so sánh hai phương pháp bảo vệ anôt và bảo vệ catôt bằng dòng ngoài. Cả hai phương pháp đều làm

giảm tốc độ ăn mòn bằng thay đổi điện thế điện cực của kim loại. Giản đồ Pourbaix của sắt (hình 1.12, 1.13) cho thấy tuỳ theo chiều thay đổi điện thế của sắt về phía dương hơn hay âm hơn điện thế cân bằng mà kim loại có thể rơi vào vùng thụ động hay miễn dịch. Nếu điện thế rơi vào vùng thụ động thì trên bề mặt kim loại sẽ hình thành màng oxyt bảo vệ (màng thụ động).

Điểm khác nhau thứ hai giữa hai phương pháp là trong bảo vệ anôt thì tốc độ ăn mòn luôn bằng mật độ dòng thụ động, trong khi bảo vệ catôt có thể làm cho kim loại hoàn toàn không bị ăn mòn ($i_{am} \rightarrow 0$).

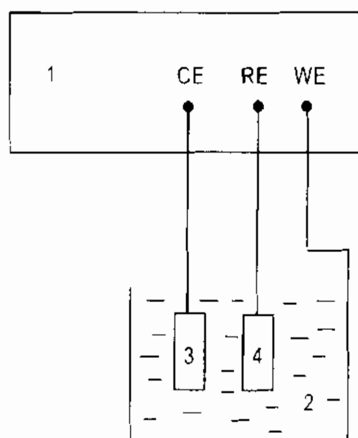
Trong bảo vệ anôt nếu dịch chuyển điện thế về phía quá dương thì có thể làm tăng dòng điện ăn mòn khi kim loại rơi vào vùng điện thế quá thụ động (vùng 4 hình 2.28). Còn trong bảo vệ catôt nếu điện thế được dịch chuyển đến điện thế âm hơn điện thế bảo vệ thì nói chung không ảnh hưởng đến tốc độ ăn mòn, nhưng tốn điện năng vô ích. Hơn thế nữa nếu điện thế quá âm sẽ có thể xảy ra sự giòn hydro (xem hình 3.32a, b, vùng nứt do hydro). Thực ra trong bảo vệ anôt cả bảo vệ quá và bảo vệ chưa đạt cũng đều có thể gây ăn mòn mạnh (xem vùng 4 và vùng 2 hình 2.28). Trong bảo vệ anôt thì thiết bị cần bảo vệ sẽ là anôt trong mạch điện hoá và catôt sẽ là thép mềm, thép không gỉ, grafit. Điện thế anôt được duy trì trong vùng thụ động bằng potentiostat và điện cực so sánh thích hợp (hình 5.11) [Ý nghĩa của các điện thế Flade $E_F$, điện thế bắt đầu thụ động $E_{p1}$, mật độ dòng tới hạn $i_{th}$, mật độ dòng thụ động $i_{td}$... xin xem trong mục 2.5.2 (chương 2) và đồ thị hình 2.28].

Ở đây cần lưu ý rằng để kim loại trở nên bị thụ động thì:

a) Mật độ dòng catôt $i_c$ tại $E_F$ phải lớn hơn $i_{th}$ ($|i_c|_{E_F} > i_{th}$).

b) Phải giữ điện thế ở vùng thụ động, không được phép rơi lại vào vùng hoạt động (vùng 1, hình 2.28), chuyển tiếp (vùng 2, hình 2.28) và vùng quá thụ động (vùng 4, hình 2.28).

Cũng cần nói thêm rằng mặc dù cần có mật độ dòng điện cao để gây thụ động ($|i_c|_{E_F} > i_{th}$) nhưng chỉ cần một mật độ dòng điện rất nhỏ (bằng $i_{td}$) để giữ kim loại ở vùng thụ động.



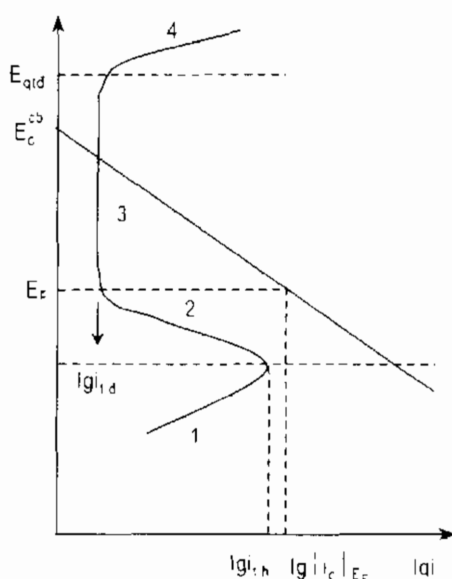

***Hình 5.11. Sơ đồ bảo vệ anôt:***

1- potentiostat,

2- thiết bị cần bảo vệ nối với điện cực làm việc WE;

3- điện cực catôt nối với điện cực đối CE của potentiostat;

4- điện cực so sánh nối với RE




***Hình 5.12. Sơ đồ đường cong phân cực khi bảo vệ anôt***

Bảng 5.7 trình bày hợp kim và dung dịch trong bảo vệ anôt.

***Bảng 5.7. Hợp kim và dung dịch trong bảo vệ anôt***

| Dung dịch | Kim loại được bảo vệ anôt |
|---|---|
| Axit sunfuric | Thép |
| Axit phosphoric | Thép không gỉ |
| Axit nitric | Niken |
| Dung dịch nitrat | Hợp kim niken |
| Dung dịch amoniac | Titan |

#### *5.2.3.1. Catôt trong bảo vệ anôt*

Vì bề mặt anôt lớn và dung dịch có độ dẫn điện cao, nên điện trở của mạch chủ yếu do bề mặt catôt quyết định. Bề mặt catôt thường rất hạn chế, thường dùng catôt có quá thế hydro thấp. Bảng 5.8 liệt kê các catôt dùng trong bảo vệ anôt.

***Bảng 5.8. Vật liệu catôt dùng trong bảo vệ anôt***

| Vật liệu catôt | Môi trường |
|---|---|
| Pt trên đồng thau | Nhiều môi trường khác nhau |
| Gang silic | Axit $H_2SO_4$ (89 ÷ 105%) |
| Đồng | Hydroxylamin sunfat |
| Thép không gỉ | Dung dịch nitrat |
| Thép mạ niken | Dung dịch mạ niken hoá học |
| Hastelloy C (Ni59Mo17Cr14Fe6W5) | Dung dịch nitrat, $H_2SO_4$ |

#### *5.2.3.2. Điện cực so sánh*

Tuỳ theo dung dịch xâm thực ta chọn các điện cực so sánh thích hợp.

Bảng 5.9 giới thiệu các điện cực so sánh thích hợp cho từng môi trường xâm thực.

***Bảng 5.9. Điện cực so sánh dùng trong bảo vệ anôt***

| Điện cực | Dung dịch |
|---|---|
| Calomel | $H_2SO_4$ |
| Bạc - bạc clorua | $H_2SO_4$, dung dịch nitrat |
| Mo - $MoO_2$ | Dung dịch $Na_2CO_3$ |
| Bismut | Dung dịch $NH_4OH$ |
| Hg - $HgSO_4$ | Hydroxylamin sunfat |
| Pt - PtO | $H_2SO_4$ |

#### *5.2.3.3. Mật độ dòng điện bảo vệ anôt*

Ưu điểm quan trọng của bảo vệ anôt là dùng được trong các môi trường ăn mòn cực mạnh và mật độ dòng bảo vệ nhỏ (bảng 5.10).

*Bảng 5.10. Mật độ dòng bảo vệ anôt*

| Chất lỏng và nồng độ | Nhiệt độ, °C | Kim loại | Mật độ dòng điện, $mA/m^2$ | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Để thụ động | Để duy trì thụ động |
| $H_2SO_4$ | | | | |
| 15% | 24 | 304 | 4.196 | 721 |
| 30% | 24 | 304 | 5.380 | 236,72 |
| 93% | 24 | Thép mềm | 2.797,6 | 226 |
| Oleum | 24 | Thép mềm | 47.344 | 118,4 |
| $H_3PO_4$ 75% | 24 | Thép mềm | 408.880 | 204.440 |

*Ghi chú*: Thép 304 là thép không gỉ Fe-Cr18Ni10 có thành phần sau: C = 0,08%; Mn = 2%; P = 0,045%; S = 0,03%; Si = 1%; Cr = 18 ÷ 20%; Ni = 8 ÷ 10,5%.

## 5.3. LỚP PHỦ KIM LOẠI

### 5.3.1. Lớp mạ điện

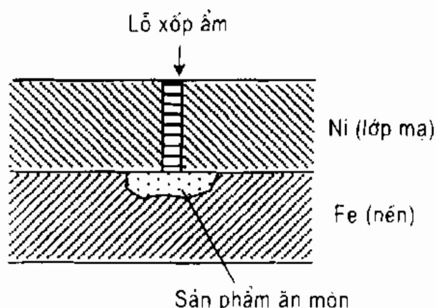
#### *5.3.1.1. Khái quát*

Ta chia lớp mạ điện thành hai loại:

a) Lớp mạ catôt có điện thế dương hơn kim loại cần bảo vệ. Ví dụ các lớp mạ Cu, Ni, Ag, Au... lên nền thép (Fe).

Yêu cầu đối với lớp mạ catôt là phải đặc sít, không có lỗ xốp. Nếu có lỗ xốp thì khi có nước ngưng tụ, kim loại nền có điện thế âm hơn sẽ là anôt và bị ăn mòn.

Trên hình 5.13 lớp mạ Ni có điện thế điện cực tiêu chuẩn $E^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25$ V, còn nền sắt thì $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ V, sắt sẽ bị ăn mòn nếu lớp mạ không kín.

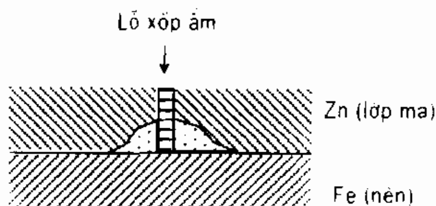



*Hình 5.13. Lớp mạ niken trên nền thép*

b) Lớp mạ anôt có điện thế âm hơn kim loại nền. Ví dụ lớp mạ kẽm trên nền thép (hình 5.14). $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ V và $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ V, lớp mạ kẽm có điện

thế âm hơn nên bị ăn mòn.

Như vậy lớp mạ bị hoà tan còn kim loại nền được bảo vệ tương tự như bảo vệ catôt bằng anôt hy sinh.




*Hình 5.14. Lớp mạ kẽm trên nền thép*

Mạ điện được tiến hành trong các bể mạ với dòng điện một chiều.

Vật cần mạ là catôt được nối với cực âm của nguồn điện một chiều.

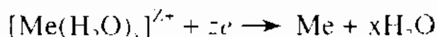
Anôt là kim loại dùng để mạ được nối với cực dương.

Ví dụ, mạ Ni lên một vành xe đạp bằng thép thì vành xe đạp được treo ở cực âm, còn anôt là kim loại Ni.

Dung dịch chất điện giải (dung dịch mạ) gồm có các ion của kim loại cần mạ và một số phụ gia (hình 5.15).

Quá trình điện cực xảy ra như sau:

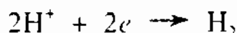
Ở catôt xảy ra phản ứng khử của ion kim loại cần mạ:



$$[Me(H_2O)_x]^{Z+} + ze \rightarrow Me + xH_2O$$

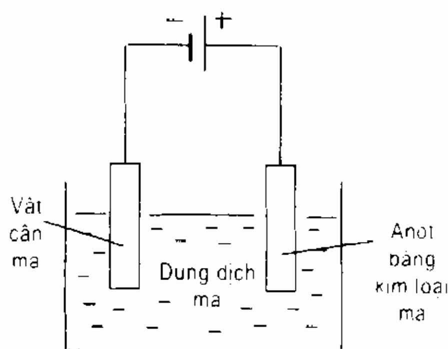
Me - kim loại tạo nên lớp mạ.

Đồng thời với quá trình khử của ion kim loại, còn có quá trình phụ khử ion $H^+$:



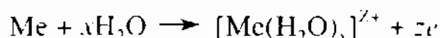
$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

Vì thế hiệu suất dòng điện trong quá trình mạ thường nhỏ hơn 100%.




*Hình 5.15. Sơ đồ bể mạ*

Ở anôt xảy ra quá trình hoà tan điện hoá (oxi hoá) kim loại cần mạ dùng làm anôt:

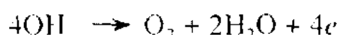


$$Me + xH_2O \rightarrow [Me(H_2O)_x]^{Z+} + ze$$

Me - kim loại cần mạ.

Phản ứng hoà tan điện hoá ở anôt có nhiệm vụ bù đắp lượng ion $[Me(H_2O)_x]^{z+}$ đã bị khử tạo thành lớp mạ ở catôt giữ cho thành phần dung dịch mạ không đổi.

Quá trình phụ ở anôt:



$$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e$$

Nhiều khi anôt bị thụ động không hoà tan được nên ta thường cho thêm vào dung dịch chất hoạt hoá (chất chống thụ động) để anôt hoà tan bình thường.

Có trường hợp ta dùng anôt không hoà tan, vì thế phải thường xuyên bổ sung, điều chỉnh dung dịch mạ để có thành phần cần thiết.

Quá trình kết tủa điện (mạ điện) kim loại gồm nhiều giai đoạn, trong đó quan trọng nhất là:

- Các ion phóng điện khuếch tán từ dung dịch đến điện cực.

- Các ion hydrat hoá $[Me(H_2O)_x]^{z+}$ phóng điện bao gồm các giai đoạn khử vỏ hydrat của ion một phần hay toàn bộ và các phần tử hình thành sau phóng điện hấp phụ lên điện cực catôt.

- Di chuyển các phần tử hình thành sau phóng điện (nguyên tử kim loại) đến nơi kết tinh và các nguyên tử kim loại đi vào mạng lưới tinh thể tạo thành và phát triển các mầm tinh thể.

Quan điểm hiện đại cho rằng quá trình điện kết tinh xảy ra không phải đồng thời tại toàn bộ bề mặt điện cực mà chỉ ở những vị trí hoạt động. Đó là các đỉnh, góc, cạnh của tinh thể, nơi khuyết tật của bề mặt catôt.

Cấu trúc của lớp mạ phụ thuộc vào tỷ lệ tốc độ tạo thành mầm tinh thể và sự lớn lên của nó. Tốc độ tạo mầm càng lớn thì cấu trúc lớp mạ càng nhỏ mịn. Sự tạo thành mầm tinh thể tốn nhiều năng lượng hơn để phát triển mầm. Do đó tăng phân cực catôt tạo điều kiện hình thành lớp mạ nhỏ mịn, có tính bảo vệ khỏi ăn mòn tốt.

Thành phần dung dịch, bản chất kim loại kết tủa và chế độ mạ quyết định cấu trúc, tính chất cơ lý và bảo vệ chống ăn mòn của lớp mạ.

Dung dịch điện giải để mạ chia làm hai loại: dung dịch ion phức và đơn. Sự phóng điện của ion phức cần quá thế lớn hơn ion đơn. Do đó lớp mạ thu được từ dung dịch phức có cấu trúc nhỏ mịn và có chiều dày đều hơn từ dung dịch muối

đơn (cho ion đơn). Tuy nhiên dung dịch phức có hiệu suất dòng điện thấp, mật độ dòng điện làm việc nhỏ hơn dung dịch muối đơn.

Ta thường cho các *chất hoạt động bề mặt* vào dung dịch mạ để tăng phân cực catôt, cho phép thu được lớp mạ nhỏ, mịn, đặc sít. Các chất hoạt động bề mặt cũng dùng để làm chất tạo bóng, san bằng bề mặt không cần phải đánh bóng cơ khí sau khi mạ.

Nhiệt độ dung dịch mạ cũng đóng vai trò quan trọng. Tăng nhiệt độ thì dòng giới hạn tăng nên giới hạn trên của mật độ dòng điện, độ hoà tan của muối, độ dẫn điện dung dịch đều tăng. Đối với đa số kim loại thì hiệu suất dòng điện cũng tăng khi tăng nhiệt độ.

Chiều dày lớp mạ tính theo công thức:

$$l = \frac{K_a . i_c . \eta . \tau}{\rho . 1000} \qquad (5.30)$$

trong đó $K_a$ - đương lượng điện hoá, g/A.h;

$\eta$ - hiệu suất dòng điện (hiệu suất kim loại theo dòng), %;

$i_c$ - mật độ dòng catôt, A/dm$^2$;

$\rho$ - tỷ trọng kim loại mạ, g/cm$^3$;

$\tau$ - thời gian mạ, h.

Phân bố dòng điện trên bề mặt vật mạ thường không đều. Do đó chiều dày lớp mạ cũng không đều nhất là trên các vật mạ có hình thù phức tạp.

Tăng độ dẫn điện của dung dịch mạ, tăng độ phân cực (khi tăng mật độ dòng), giảm hiệu suất dòng điện (khi tăng mật độ dòng điện), tăng khoảng cách giữa anôt và catôt (vật mạ) làm cho chiều dày lớp mạ đều hơn.

Khả năng cho lớp mạ dày đều trên vật mạ có hình thù phức tạp gọi là *khả năng phân bố*. Các dung dịch phức có khả năng phân bố lớn nhất.

#### *5.3.1.2. Chuẩn bị bề mặt trước khi mạ*

Muốn có lớp mạ gắn chắc với kim loại nền, đẹp phải chuẩn bị bề mặt cần mạ rất cẩn thận. Trước khi mạ nền phải được tẩy sạch gỉ và dầu mỡ.

*a) Gia công cơ khí*

Nhiệm vụ của gia công cơ khí là loại bỏ những chỗ lồi lõm, vết xước để có được bề mặt bóng nhẵn. Gia công cơ khí bao gồm mài và đánh bóng.

*b) Gia công hoá học và điện hoá học*

Bao gồm tẩy dầu mỡ, tẩy gỉ, tẩy nhẹ, đánh bóng điện hoá.

• *Tẩy dầu mỡ hoá học* thường tiến hành trong dung dịch kiềm hoặc dung môi hữu cơ.

Trong dung dịch kiềm dầu mỡ động và thực vật bị xà phòng hoá và hoà tan trong nước. Dầu mỡ khoáng vật không bị xà phòng hoá. Vì vậy ngoài kiềm trinatri phosphat và $Na_2CO_3$ ta còn phải cho thêm chất tạo nhũ tương và thấm ướt như sintanol và thuỷ tinh lỏng. Ví dụ, để tẩy dầu mỡ các chi tiết bằng thép bị nhiễm bẩn dầu mỡ bảo quản ta dùng dung dịch sau (g/l): NaOH 5 ÷ 35, $Na_3PO_4$ 15 ÷ 35, $Na_2CO_3$ 15 ÷ 35, sintanol DS10 từ 3 ÷ 5, nhiệt độ 60 ÷ 80°C, thời gian 3 ÷ 20 phút.

Tẩy dầu mỡ trong dung môi hữu cơ như dầu hoả, xăng, tricloetylen, cacbon tetraclorua $CCl_4$ có thể hoà tan cả dầu mỡ xà phòng hoá và không xà phòng hoá.

• *Tẩy dầu mỡ điện hoá* được thực hiện ở catôt hoặc anôt trong dung dịch kiềm có thành phần tương tự tẩy dầu mỡ hoá học nhưng loãng hơn:

NaOH 10 ÷ 20 g/l, $Na_3PO_4$ hay $Na_2CO_3$ 25 ÷ 50 g/l, $Na_2SiO_3$ 3 ÷ 5 g/l.

Nhiệt độ 70 ÷ 80°C. Mật độ dòng anôt $D_a$, catôt $D_k$ 3 ÷ 10 A/dm$^2$.

Thời gian catôt $\tau_{catôt}$ 2 ÷ 3 phút, $\tau_{anôt}$ 0,5 ÷ 1 phút.

Cơ chế của tẩy dầu mỡ điện hoá là giảm sức căng bề mặt và tăng độ thấm ướt kim loại bằng dung dịch do có sự phân cực điện cực. Bọt khí thoát ra bám vào các giọt dầu, bứt nó ra khỏi bề mặt kim loại và nổi lên trên.

Khuyết điểm của phương pháp tẩy dầu mỡ ở catôt là làm cho chi tiết kim loại bị thấm hydro trở nên giòn, vì thế sau tẩy dầu mỡ catôt thường tẩy dầu mỡ anôt trong thời gian ngắn hơn. Tuy nhiên đối với đồng, hợp kim của đồng và kẽm, hợp kim kẽm thì không nên dùng nhiều NaOH vì quá xâm thực gây ăn mòn và không tẩy anôt.

• *Tẩy gỉ*: Bề mặt kim loại đen như sắt thường có một lớp oxyt dày như FeO, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$.

Thường tẩy gỉ sắt cho sắt thép bằng $H_2SO_4$ 5 ÷ 7% (80 ÷ 120 g/l) hoặc HCl loãng 150 ÷ 200 g/l ở 40°C hay hỗn hợp của hai axit trên.

Để chống ăn mòn nền thép và thấm hydro ta thường cho thêm chất ức chế ăn mòn vào trong dung dịch tẩy gỉ.

Tẩy gỉ Al và hợp kim của nó trong dung dịch HCl 5 ÷ 10% hoặc NaOH 10 ÷ 15% có thêm 30 g/l NaCl.

Tẩy gỉ cho Zn, Cd bằng $H_2SO_4$ hoặc HCl (50 ÷ 200 g/l).

• *Tẩy nhẹ* có nhiệm vụ lấy đi lớp oxyt mỏng hình thành sau khi gia công cơ học và hoạt hoá bề mặt.

Tẩy nhẹ tiến hành trong dung dịch $H_2SO_4$ hay HCl 3 ÷ 10%. Đồng và hợp kim của đồng được tẩy nhẹ trong dung dịch $H_2SO_4$ 5 ÷ 10%, nhưng phải thực hiện trong bể riêng để tránh kết tủa đẩy đồng lên kim loại có điện thế âm hơn.

• *Rửa nước nóng và lạnh* để loại trừ hết các dung dịch.

• *Bảo quản tạm thời* các chi tiết đã làm vệ sinh bề mặt trong dung dịch $Na_2CO_3$ 3 ÷ 5% và một ít $NH_4OH$. Tuy nhiên trước khi mạ phải rửa nước lạnh rồi tẩy nhẹ và rửa lại bằng nước.

Ở đây ta cần lưu ý rằng không nhất thiết phải thực hiện toàn bộ các khâu kể trên. Sau mỗi khâu (từ tẩy dầu mỡ trở đi) đều phải rửa chi tiết cần mạ bằng nước sạch để tránh nhiễm bẩn các dung dịch tiếp theo.

### 5.3.1.3. Mạ điện

Để bảo vệ kim loại ta dùng các lớp mạ như Zn, Cd, Ni, Cr, Sn...

Để bảo vệ kim loại đen thì tốt nhất và rẻ nhất là lớp mạ anôt Zn.

*a) Mạ kẽm (Zn)*

Dung dịch muối đơn để mạ kẽm có thành phần và chế độ mạ như sau (g/l): $ZnSO_4.7H_2O$ 200 ÷ 250; $Na_2SO_4.10H_2O$ 50 ÷ 100; $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ 20 ÷ 30; dextrin 10; pH = 3,5 ÷ 4,5, mật độ dòng điện catôt $D_c$ = 1 ÷ 4 A/dm$^2$; anôt kẽm.

Dung dịch này để mạ các chi tiết có hình thù đơn giản. Các chi tiết có hình thù phức tạp phải mạ trong dung dịch muối phức.

Dung dịch phức xianua có thành phần và chế độ như sau (g/l): ZnO 10 ÷ 18, NaCN 20 ÷ 30; NaOH 50 ÷ 70; $Na_2S$ 0,5 ÷ 5. Mật độ dòng điện catôt $D_c$ = 0,5 ÷ 1 A/dm$^2$; nhiệt độ thường.

Dung dịch phức xianua rất độc nên thường được thay bằng dung dịch phức amiacat có thành phần (g/l) và chế độ như sau: ZnO 12 ÷ 15 g/l; $NH_4Cl$ 240 ÷ 260, $H_3BO_3$ 20 ÷ 25; gelatin 1 ÷ 2. Nhiệt độ thường. $D_c$ = 0,8 ÷ 1 A/$dm^2$; pH = 7.

Sau khi mạ xong thường tiến hành thụ động lớp mạ kẽm trong dung dịch: $H_2SO_4$ 8 ÷ 12 g/l, $Na_2Cr_2O_7$ 150 ÷ 200 g/l; t = 15 ÷ 30°C, thời gian τ 0,1 ÷ 0,3 phút. Lớp mạ kẽm sau khi thụ động có màu ngũ sắc.

Nếu muốn có lớp mạ có màu trắng như bạc thì tiếp tục nhúng trong dung dịch NaOH 80 g/l, $Na_2CO_3$ 40 g/l, thời gian 5 ÷ 10 s; t = 15 ÷ 30°C hoặc dung dịch $CrO_3$ 150 g/l, t = 15 ÷ 30°C, thời gian 10 ÷ 15 s.

*b) Mạ đồng*

Mạ đồng sunfat có thành phần (g/l) và chế độ mạ như sau: $CuSO_4.5H_2O$ 200 ÷ 300; $H_2SO_4$ 50 ÷ 70, nhiệt độ 20 ÷ 30°C; $D_c$ = 100 ÷ 200 A/$m^2$.

Không thể mạ đồng sunfat trực tiếp lên sắt được vì đồng bị đẩy.



$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Fe^{2+} + Cu$$

Cu bám không chắc trên nền thép, có thể chùi đi được.

Vì vậy ta phải dùng dung dịch phức xianua. Có nhiều dung dịch phức xianua, ở đây ta chỉ nêu một dung dịch có thành phần (g/l) và chế độ như sau:

Tỷ lệ CuCN/NaCN = 1/2, ứng với phức $Na_2[Cu(CN)_3]$. CuCN 20 - 30, NaCN tự do 5 - 10, NaOH 5 - 10, $t°$ = 15 - 55°C, $D_c$ = 0,2 - 2 A/$dm^2$.

*c) Mạ niken (mạ kền)*

Niken là lớp mạ catôt so với sắt, nó chỉ có tác dụng bảo vệ khi không có lỗ xốp. Cho nên phải mạ dày (25 ÷ 35 µm) hay phải có lót đồng (dày 25 ÷ 30 µm), sau đó mạ một lớp Ni dày 10 ÷ 15 µm.

Thành phần và chế độ mạ niken bóng trực tiếp như sau:

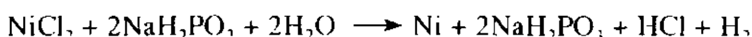
$NiSO_4.7H_2O$ 260 ÷ 300; $H_3BO_3$ 30 ÷ 35; $NiCl_2.6H_2O$ 40 ÷ 60 g/l. Phụ gia làm bóng và san bằng bề mặt 1,4-butyndiol 0,12 ÷ 0,16 g/l, saccarin 0,7 ÷ 1,3 g/l, ftalimid 0,08 ÷ 0,1 g/l, $D_c$ = 1 ÷ 2 A/$dm^2$, $t°$ = 45 ÷ 50°C. Anôt Ni.

Cũng có thể mạ Ni mờ trong dung dịch (g/l) sau:

$NiSO_4.7H_2O$ 150 ÷ 400 g/l tối ưu 310 g/l; $NiCl_2.6H_2O$ 60 ÷ 80 tối ưu 25 hoặc NaCl 10 ÷ 40 tối ưu 40; $H_3BO_3$ 35, pH = 3 ÷ 5; $t°$ = 40 ÷ 70°C; $D_C$ = 3 ÷ 10 A/$dm^2$.

Khuấy trộn lọc liên tục. Nếu hiệu suất dòng điện 100% thì với mật độ $D_C$ = 1 A/dm$^2$ sẽ thu được lớp mạ Ni dày 10 μm trong 52 phút.

Ta cũng có thể mạ Ni bằng phương pháp hoá học theo phản ứng:



$$NiCl_2 + 2NaH_2PO_2 + 2H_2O \longrightarrow Ni + 2NaH_2PO_3 + HCl + H_2$$

Lớp mạ Ni hoá học rất cứng vì chứa P (3 ÷ 15%) hoặc B có độ bền với ăn mòn cao. Mạ Ni hoá học có thể kết tủa lên các vật liệu phi kim như thuỷ tinh, gốm, chất dẻo.

*d) Mạ Cr*

Dung dịch mạ Cr vạn năng có thành phần (g/l) và chế độ mạ như sau: $CrO_3$ 250; $H_2SO_4$ 2,5; $D_C$ = 30 ÷ 80 A/dm$^2$; $t^0$ = 40 ÷ 70°C. Anôt là chì. Tuỳ thuộc mật độ dòng điện và nhiệt độ, lớp mạ có thể bóng, mờ với các tính chất cơ học khác nhau.

Vì có tính thụ động cao nên Cr rất bền hoá và là lớp mạ catôt so với nền thép. Tuy nhiên lớp mạ Cr rất xốp và có khuynh hướng bị nứt nên thường phải kết hợp với các lớp mạ khác, ví dụ mạ ba lớp đồng - niken - crom.

Thường trong mạ ba lớp, chiều dày của lớp mạ Cr rất mỏng (khoảng dưới 0,5 μm trong môi trường xâm thực vừa).

### 5.3.2. Lớp phủ nhiệt khuếch tán

Đó là những lớp phủ tạo thành do khuếch tán từ pha rắn hay khí của nhôm (lớp phủ nhiệt nhôm), Cr (lớp phủ nhiệt Cr), Si (lớp phủ nhiệt silic) vào kim loại chính (thép).

Quá trình tiến hành ở nhiệt độ cao trong chân không, môi trường trung tính hay khử, trong khí clo. Chi tiết cần phủ lớp phủ nhiệt khuếch tán được đặt trong bột kim loại dùng để phủ (Al, Cr, Si) hoặc bột hợp chất của chúng.

Các hợp chất đó sẽ bị phân huỷ ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ khuếch tán hoặc nóng chảy.

Ở nhiệt độ cao gần nhiệt độ nóng chảy, các ion kim loại có mức năng lượng đủ để thực hiện sự trao đổi với nhau.

#### *5.3.2.1. Lớp phủ nhiệt nhôm*

Chi tiết được làm sạch gỉ, bẩn đặt trong hộp kín đổ đầy hỗn hợp bột Al

(50%), $Al_2O_3$ (45 ÷ 48%), $NH_4Cl$ (2 ÷ 5%). Nung nóng 3 ÷ 4 h ở nhiệt độ 950 ÷ 1000°C.

Nhôm oxyt dùng để ngăn cản bột kim loại chảy lỏng liên kết với nhau (vón cục). $NH_4Cl$ sẽ phân huỷ tạo thành $NH_3$ và HCl đuổi không khí ra ngoài.

Sắt được nhiệt nhôm hoá bền trong hơi lưu huỳnh và khí $H_2S$, bền với tác dụng của oxy ở nhiệt độ cao.

#### *5.3.2.2. Lớp phủ nhiệt Cr*

Việc phủ nhiệt Cr tiến hành ở nhiệt độ 1000 ÷ 1150°C trong hỗn hợp bột Cr, cao lanh (để tránh vón cục) và $NH_4Cl$. Lớp phủ nhiệt Cr là dung dịch rắn Fe-Cr chịu nhiệt, rất cứng.

#### *5.3.2.3. Lớp phủ nhiệt silic*

Thực hiện trong hỗn hợp Si hoặc ferosilic nghiền thành bột và bột $NH_4Cl$ ở nhiệt độ 1000 ÷ 1200°C.

Lớp phủ nhiệt Si bảo vệ tốt thép cacbon ở nhiệt độ cao khỏi ăn mòn khí.

### 5.3.3. Phủ nhúng nóng

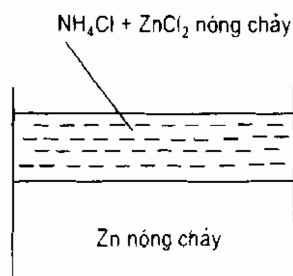
Lớp phủ nhúng nóng tạo thành khi nhúng kim loại cần bảo vệ vào kim loại phủ nóng chảy. Ví dụ phủ nhúng nóng Zn (419°C), thiếc (232°C), chì (327°C). Hay dùng nhất là phủ nhúng nóng Zn. Có ba phương pháp phủ nhúng nóng.

*a) Phương pháp khô*

Vật cần phủ được gia công liên tiếp trong các dung dịch $NH_4Cl$ và $ZnCl_2$ để hoà tan oxyt, sau đó sấy khô rồi nhúng vào kim loại nóng chảy (kẽm).

*b) Phương pháp ướt*

Vật cần phủ đi qua hỗn hợp $NH_4Cl$ + $ZnCl_2$ nóng chảy trên bề mặt kim loại nóng chảy (hình 5.16).




***Hình 5.16. Sơ đồ nhúng kẽm***

*c) Phương pháp Sendzimir*

Có hai phương pháp làm sạch:

- Nung kim loại trong bầu khí oxy hoá để đốt các chất hữu cơ.

- Nung trong bầu khí khử của $NH_3$ bị phân huỷ ($N_2 + H_2$) để khử các oxyt.

Sau một trong hai quá trình trên kim loại được nhúng vào kẽm nóng chảy.

#### 5.3.4. Lớp phủ cán ép

Là phương pháp có nhiệt để chế tạo lớp phủ kim loại.

Lớp phủ tạo thành do cán nóng hai kim loại, một kim loại là lớp phủ, kim loại kia là nền. Chiều dày lớp phủ thường bằng 10 ÷ 20% kim loại nền. Tính bảo vệ của lớp phủ không khác gì với kim loại dùng để phủ khi lớp phủ không có khuyết tật.

#### 5.3.5. Phun kim loại

Dùng luồng khí nén phun kim loại nóng chảy lên bề mặt chi tiết cần bảo vệ. Các phần tử kim loại chuyển động với tốc độ lớn đập vào bề mặt nền, gắn kết với nó tạo thành lớp phủ kim loại. Phương pháp này thích hợp cho phủ các vật liệu phi kim. Thường trên thép phủ lớp mạ anôt Zn hoặc Al. Nhược điểm của phương pháp phun là độ xốp cao và gắn bám không tốt.

### 5.4. LỚP PHỦ PHI KIM

#### 5.4.1. Lớp phủ oxyt và phosphat (lớp phủ vô cơ)

Phần lớn kim loại đều bị oxy hoá trong không khí và tạo thành các lớp oxyt bề mặt. Tuy nhiên các lớp oxyt đó rất mỏng không đủ sức bảo vệ kim loại khỏi bị ăn mòn, trong khi đó các màng oxyt tạo ra bằng phương pháp điện hoá thì lại rất bền với ăn mòn so với kim loại nền.

Sau đây là một số màng chính.

##### *5.4.1.1. Oxy hoá anôt nhôm*

Phản ứng tổng quát của quá trình oxy hoá nhôm:



$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e$$

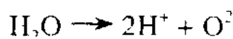
Cơ chế của quá trình như sau:

Ion $Al^{3+}$ tạo thành khi hoà tan anôt:



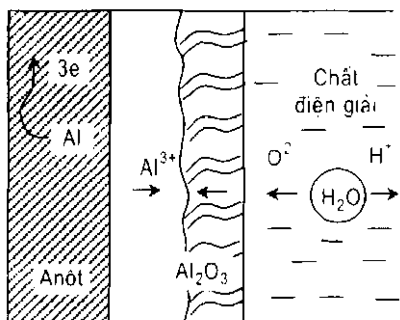
$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$$

Ion $O^{2-}$ tạo thành do:



$$H_2O \rightarrow 2H^+ + O^{2-}$$

Các ion $Al^{3+}$ và $O^{2-}$ khuếch tán ngược chiều (hình 5.17), tác dụng với nhau thành $Al_2O_3$. Màng oxyt $Al_2O_3$ ở phía tiếp xúc với chất điện giải bị hoà tan một phần nên xốp tạo điều kiện cho chất điện giải xâm nhập sâu vào trong.




***Hình 5.17. Sơ đồ tạo màng oxyt nhôm***

Như vậy trên anôt xảy ra hai quá trình:

- Tạo thành màng nhôm oxyt đặc sít - lớp barie phía trong.

- Hoà tan màng trong chất điện giải - lớp màng xốp phía ngoài.

Quá trình oxy hoá nhôm thường tiến hành trong dung dịch $H_2SO_4$ 20% ở mật độ dòng anôt $D_a = 1 \div 2$ A/dm$^2$, $t^o = 20^oC$.

Để tăng khả năng bảo vệ của màng nhôm oxyt, sau khi oxy hoá ta rửa sạch màng và xử lý bằng hơi nước hoặc nước nóng, sau đó tiếp tục nhúng vào dung dịch cromat, bicromat để tạo thành hợp chất $(AlO)_2CrO_4$ bền hơn.

Màng nhôm oxyt cũng có thể tạo thành bằng phương pháp oxy hoá hoá học Al và hợp kim của nó trong dung dịch (g/l): $Na_2CO_3$ 50; NaOH 2,5; $Na_2CrO_4$ 15; $t^o = 90 \div 95^oC$, thời gian $5 \div 10$ phút. Phương pháp này đơn giản nhưng màng mỏng ($3 \div 4$ μm), độ bền cơ và hằng số điện môi không cao.

### *5.4.1.2. Oxy hoá nhuộm màu kim loại*

Phương pháp này chủ yếu tạo nên lớp oxyt trên kim loại đen.

*a) Oxy hoá hoá học thép*

Thực hiện bằng cách đun sôi chi tiết bằng thép ở $135 \div 145^oC$ trong dung dịch (g/l) NaOH $600 \div 700$; $NaNO_2$ $200 \div 250$; $NaNO_3$ $50 \div 100$, thời gian $30 \div 90$ phút. Lớp oxyt có thành phần chủ yếu là $Fe_3O_4$, dày $0,6 \div 3$ μm. Sau khi oxy hoá nhúng vào dung dịch nước xà phòng $2 \div 3$% trong vòng $2 \div 3$ phút, sau đó nhúng trong dầu biến thế $5 \div 10$ phút ở nhiệt độ $105 \div 120^oC$.

*b) Oxy hoá nhiệt*

Các chi tiết bằng thép được nung đến nhiệt độ $450 \div 470^oC$ sau đó nhúng

vào dầu lanh hoặc nhúng vào hỗn hợp muối nóng chảy ở 300°C gồm $NaNO_2$ 55%, $NaNO_3$ 45%.

Khi nhúng vào dầu lanh thì được lớp oxyt màu đen, còn trong hỗn hợp muối được màu xanh da trời.

*c) Oxy hoá điện hoá thép*

Tiến hành trong dung dịch NaOH 40% ở $t^o$ = 80 ÷ 120°C và mật độ dòng anôt $D_a$ = 3 ÷ 10 A/dm$^2$. Nhuộm màu oxy hoá kim loại đen chủ yếu có tính trang trí, tạo màu đen cho vũ khí và dụng cụ chính xác.

### 5.4.1.3. Phosphat hoá

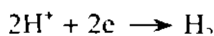
Nguyên tắc của phương pháp là nhúng các chi tiết bằng thép vào trong dung dịch muối phosphat của các kim loại như Mn, Fe, Zn, khi ấy một màng xốp muối phosphat khó tan tạo thành trên bề mặt chi tiết. Màng xốp này có tính năng bảo vệ thấp, nhưng là nền tốt để sơn phủ hoặc tẩm dầu. Đôi khi người ta còn xử lý chi tiết trong dung dịch $Na_2Cr_2O_7$ 7 ÷ 9% để thụ động các chỗ chưa bị phosphat hoá.

Thường tiến hành phosphat hoá các chi tiết bằng thép ở nhiệt độ 96 ÷ 98°C trong dung dịch chứa 20 ÷ 35 g/l muối Mazép. Thành phần của muối này bao gồm phosphat của mangan và sắt - $Mn(H_2PO_4)_2$, $MnHPO_4$, $Fe(H_2PO_4)_2$. Ta cũng dùng dung dịch $Zn(H_2PO_4)_2$. Thời gian phosphat hoá từ 0,5 ÷ 2 h.

Cơ chế của quá trình phosphat hoá như sau:

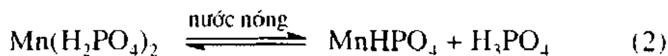


$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \qquad (1)$$

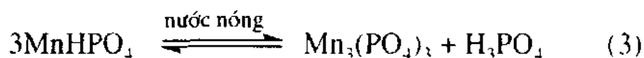


$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

Mặt khác có các phản ứng thuỷ phân:



$$Mn(H_2PO_4)_2 \xrightleftharpoons{\text{nước nóng}} MnHPO_4 + H_3PO_4 \qquad (2)$$



$$3MnHPO_4 \xrightleftharpoons{\text{nước nóng}} Mn_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 \qquad (3)$$

$Fe^{2+}$ tạo thành từ phản ứng (1) tác dụng với $H_3PO_4$ từ các phản ứng (2), (3) làm cho các phản ứng ấy dịch chuyển về phía phải. Các phosphat của mangan và sắt thế 2 và 3 kết tủa trên bề mặt chi tiết thép tạo thành màng.

### 5.4.2. Sơn và vecni

Sơn và vecni là những sản phẩm lỏng ta quét hoặc phun lên vật liệu kim loại (hoặc phi kim) để trang sức, bảo vệ hoặc đem lại các tính chất đặc biệt khác như cách điện, trừ nấm mốc...

Các lớp phủ đó gọi là màng sơn và thường gồm nhiều lớp như lớp ban đầu, lớp hoàn thiện, lớp tăng cường, lớp trung gian. Sự khác nhau căn bản giữa sơn và vecni là sơn có chứa sắc tố còn vecni thì không. Sắc tố là bột mịn không tan và có màu.

Vecni thường bám dính tốt, cứng, nhẵn, bóng, trong mờ.

Ưu điểm của các lớp sơn là dễ phủ, rẻ, dễ khôi phục chỗ bị hỏng, có thể kết hợp với các phương pháp bảo vệ khác (anôt hy sinh, phosphat hoá...).

Khuyết điểm của lớp sơn là không chịu được nhiệt độ cao quá 200°C, độ bền cơ kém, kém bền trong môi trường nước.

#### *5.4.2.1. Thành phần của sơn*

Sơn bao giờ cũng gồm hai pha: lỏng và rắn.

**a) Pha lỏng**

Pha lỏng gồm: dung môi, phụ gia và chất kết dính.

• ***Dung môi*** để hoà tan chất kết dính. Trong quá trình sấy khô dung môi bay đi. Những dung môi sôi ở trên 250°C không bị bay hơi gọi là chất hoá dẻo. Chúng làm cho màng sơn dẻo hơn.

• ***Phụ gia*** là những chất cho thêm một lượng nhỏ vào chất kết dính để cải thiện tính chất của nó. Đó là:

– *Chất tăng nhanh quá trình khô* (làm cho sơn mau khô) do tăng nhanh sự oxy hoá chất kết dính. Những chất thường dùng là các muối của các kim loại như Co, Pb, Mn, Zn, Zr.

– *Chất hoạt động bề mặt* để cải thiện sự thấm ướt của sơn với bề mặt kim loại.

– *Chất tạo nhũ tương* làm cho sơn ở dạng nhũ tương ổn định.

– *Chất phân tán* có nhiệm vụ đuổi nước khỏi bề mặt sắc tố (pigment), tăng cường sự bám dính của màng sơn ngay cả khi bề mặt kim loại ẩm ướt.

– *Chất chống lắng.*

– *Chất trừ sâu*, hà, hầu.

• ***Chất kết dính***

♦ *Chất kết dính đóng rắn do bị oxy hoá trong môi trường không khí bao quanh* bao gồm:

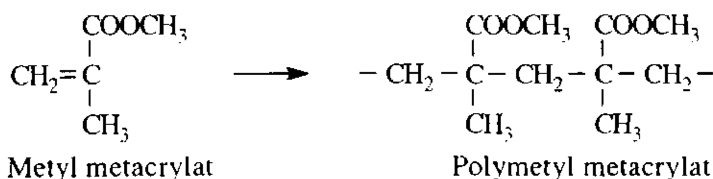
– *Sơn dầu* thường là các loại dầu thực vật như dầu lanh, dầu tùng, dầu đậu tương... chúng sẽ bị oxy hoá trong môi trường không khí bao quanh và tự đóng rắn.

– *Nhựa alkyt* là este của diaxit với rượu đa chức, ví dụ, axit phtallic $COOH–C_2H_4–COOH$ và glyxerin $CH_2OH–CHOH–CH_2OH$.

♦ *Chất kết dính đóng rắn do bốc hơi dung môi* bao gồm:

– *Sơn acrylic*

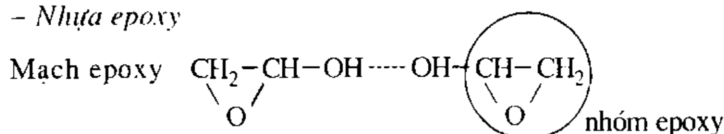
Axit acrylic ($CH_2$=CH–COOH) và metacrylic ($CH_2=C(CH_3)COOH$) và các este của chúng đều có thể polyme hóa thành nhựa nhiệt dẻo mạch dài polymetyl metacrylat.




– *Caosu clo hoá* điều chế bằng tác dụng của clo với caosu tự nhiên hoặc tổng hợp.

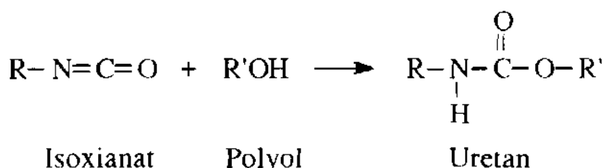
♦ *Chất kết dính đóng rắn do polyme hoá* gồm:

– *Nhựa epoxy*




đóng rắn do phản ứng với chất đóng rắn (ví dụ amin).

– *Nhựa polyurê tan* tạo thành do phản ứng của isoxianat lên nhóm OH của rượu hoặc nước:




Uretan lại bị polyme hoá và liên kết chéo thành polyuretan.

Ngoài ra còn một số nhựa khác như ure-formaldehyt, melamin formaldehyt, silicon...

**b) Pha rắn gồm sắc tố (pigment) và chất độn**

• ***Sắc tố được đặc trưng*** bởi màu sắc, độ hạt, tốc độ lắng, độ đục, sự hoà tan trong nước và chất hữu cơ.

Sắc tố có nhiều loại:

– Sắc tố chống ăn mòn gồm bột kẽm, bột chì, $Pb_3O_4$, $ZnCrO_4$.

– Sắc tố gia cố để có lớp phủ dày và giảm thấm nước gồm ZnO, $TiO_2$, $Fe_2O_3$, graphit.

• ***Chất độn*** thường dùng là $SiO_2$, $SbSO_4$, bột talc, amiăng, mica, $CaCO_3$.

### *5.4.2.2. Chuẩn bị bề mặt trước khi sơn*

Muốn lớp sơn bám chắc trên kim loại thì phải chuẩn bị tốt bề mặt của nó. Có thể nói rằng lớp sơn tốt phủ lên bề mặt chuẩn bị không tốt còn tồi hơn cả lớp sơn không tốt phủ lên bề mặt được chuẩn bị tốt.

Có nhiều cách chuẩn bị bề mặt trước khi sơn như dùng dung môi, chải, đánh giấy ráp, phun cát...

Ngoài ra trước khi sơn còn phosphat hoá hoặc cromat hoá để tạo lớp nền cho sơn gắn bám tốt.

### *5.4.2.3. Độ bền của các lớp sơn với hoá chất, khí hậu, oxy hoá...*

Bảng 5.11 cho phép đánh giá độ bền của các lớp sơn trong các môi trường khác nhau. Điểm 10 cho lớp sơn bảo vệ tốt nhất.

***Bảng 5.11***

| Loại sơn | Axit | Kiềm | Muối | Dung môi | Nước | Thời tiết | Oxy hoá | Bào mòn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sơn trên cơ sở dầu<br>alkyt | 1<br>6 | 1<br>6 | 6<br>8 | 2<br>4 | 7<br>10 | 10<br>10 | 1<br>3 | 4<br>6 |
| Caosu clo hoá<br>Epoxy xúc tác | 10<br>9 | 10<br>10 | 10<br>10 | 4<br>9 | 8<br>8 | 8<br>8 | 6<br>6 | 6<br>6 |
| Silicon alumin<br>Vinyl | 4<br>10 | 3<br>10 | 6<br>10 | 2<br>5 | 9<br>10 | 9<br>10 | 4<br>10 | 4<br>7 |
| Uretan<br>Kẽm (vô cơ) | 9<br>1 | 10<br>1 | 10<br>5 | 9<br>10 | 8<br>9 | 8<br>10 | 9<br>10 | 10<br>10 |

### *5.4.2.4. Chọn sơn*

Bảng 5.12 cho biết cách chọn các loại sơn tuỳ theo môi trường và điều kiện làm việc.

***Bảng 5.12. Lời khuyên chọn sơn***

| Điều kiện | Lời khuyên |
|---|---|
| Nội thất khô, thép nằm trong bêtông hoặc vữa | Không cần sơn |
| Ngoại thất khô | Sơn trên cơ sở dầu |
| Thường bị ướt do nước mưa và sương... | Sơn trên cơ sở vinyl, caosu clo hoá |
| Thường bị ướt do nước mặn | Sơn trên cơ sở vinyl, epoxy, sơn giàu kẽm |
| Trong môi trường hoá chất nhẹ<br>- Axit pH $\leq$ 5<br>- Trung tính<br>- Dung môi hữu cơ nhẹ | <br>Sơn trên cơ sở vinyl<br>Sơn giàu kẽm<br>Sơn epoxy |
| Trong môi trường hoá chất khắc nghiệt | Không dùng |

*Chương 6*

# TÍNH CHẤT ĂN MÒN CỦA VẬT LIỆU KIM LOẠI VÀ HỢP KIM

## 6.1. SẮT, THÉP VÀ GANG

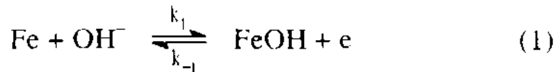
### 6.1.1. Sắt

Sắt ít bền với ăn mòn vì các nguyên nhân sau:

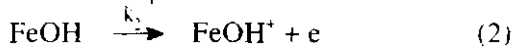
- Điện thế điện cực tiêu chuẩn của sắt $E^{0}_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ V không bền về phương diện nhiệt động.

- Quá thế của hydro trên sắt $\eta^{Fe}_{H_2}$ thấp nên trong môi trường axit sắt bị ăn mòn khá nhanh.

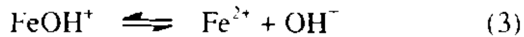
Trong môi trường axit, Bockris đề nghị cơ chế sau:



$$Fe + OH^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} FeOH + e \qquad (1)$$



$$FeOH \xrightarrow{k_2} FeOH^+ + e \qquad (2)$$



$$FeOH^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + OH^- \qquad (3)$$

Giai đoạn (2) là chậm nên giai đoạn (1) ở trạng thái cân bằng:

$$v_1 = k_1[OH^-]e^{\alpha nFE/RT} = v_{-1} = k_{-1}[FeOH]e^{-(1-\alpha)nFE/RT}$$

Rút ra: $$[FeOH] = \frac{k_1}{k_{-1}}[OH^-]\frac{e^{\alpha nFE/RT}}{e^{-(1-\alpha)nFE/RT}} = K[OH^-]e^{nFE/RT}$$

$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$. Vậy mật độ dòng anôt $i_a$ sẽ là:

$$i_a = k_2[FeOH]\,e^{\alpha nFE/RT} =$$
$$= k_2K\,[OH^-]\,e^{(1+\alpha)nFE/RT} =$$
$$= k'\,[OH^-]\,e^{(1+\alpha)nFE/RT} \qquad (6.1)$$

### 6.1.2. Thép cacbon và thép hợp kim thấp

Thép cacbon là hợp kim của sắt có từ 0,05 đến 1% cacbon. Thép hợp kim thấp có các nguyên tố hợp kim khác thường ở mức dưới 2% để cải thiện tính

chất cơ học là chủ yếu. Thép cacbon và hợp kim thấp thường rẻ, độ bền và độ cứng của nó có thể thay đổi trong phạm vi rộng tuỳ theo hãm lượng cacbon, các nguyên tố hợp kim và xử lý nhiệt.

Thép cacbon và thép hợp kim thấp có độ bền với ăn mòn thấp thường cần có các lớp phủ bảo vệ (sơn, mạ), bảo vệ điện hoá. Thép cabon bị thụ động trong môi trường kiềm nên có thể dùng làm cốt thép trong bêtông trừ trường hợp tiếp xúc với muối (ví dụ, nước biển, muối để tan băng trên cầu đường...), các bể chứa kiềm tới nồng độ dưới 30%.

Tuy nhiên thép cacbon thấp cũng có thể làm thùng chứa axit $H_2SO_4$ có nồng độ lớn hơn 65% ở nhiệt độ thường, tốc độ chảy thấp hơn 0,9 m/s. Còn axit $H_2SO_4$ có nồng độ thấp hơn 65% có thể dựng trong thùng chứa thép cacbon được bảo vệ anôt.

Thép hợp kim thấp có hành vi giống như thép cacbon trong nước trung tính có oxy hoà tan và các dung dịch trong đó quá trình ăn mòn bị khống chế bởi oxy hoà tan. Tuy nhiên các phụ gia như Cu, Ni, Si và Cr cải thiện đáng kể độ bền với ăn mòn khí quyển của thép thời tiết hợp kim thấp độ bền cơ cao. Các nguyên tố hợp kim kể trên dễ dàng tạo thành màng bề mặt màu tối bám chắc có tính bảo vệ trong quá trình khô ướt xen kẽ, vì vậy không cần phải sơn thép thời tiết.

### 6.1.3. Gang

Hàm lượng cacbon trong gang lớn hơn 2%.

Trong gang trắng hầu hết cacbon nằm ở dạng $Fe_3C$. Gang trắng rất cứng và giòn. Trong quá trình bị ăn mòn, $Fe_3C$ rơi vào dung dịch để lại các lỗ chứa graphit, ta gọi là hiện tượng ăn mòn graphit hoá.

Gang xám chứa khoảng 2 ÷ 4% C và 1 ÷ 3% Si.

Độ bền với ăn mòn của gang xám trong nước tốt hơn của thép mềm. Thêm 3% Ni cải thiện độ bền với ăn mòn đôi chút, độ bền cơ tăng.

## 6.2. THÉP KHÔNG GỈ

Thép chứa một hàm lượng lớn Cr, Ni, Si (thép hợp kim cao) rất bền với ăn mòn vì những phụ gia trên làm cho hợp kim dễ bị thụ động.

Thông dụng nhất là thép không gỉ Cr và thép không gỉ ôstênit Cr-Ni.

### 6.2.1. Thép không gỉ crom cao

Crom tạo thành với thép dung dịch rắn thay thế trên cơ sở màng lưới tinh thể ferit và ôstênit. Ngoài ra còn có các cacbua (thường gọi là cacbit) $Cr_{23}C_6$, $Cr_7C$ và hợp chất liên kim với sắt chứa tới 50% nguyên tử Cr. Tuy nằm trong dung dịch rắn, nhưng Cr vẫn có khả năng tạo thành màng thụ động trong môi trường oxy hoá. Trong nước sông, không khí, $HNO_3$ loãng ở nhiệt độ thường thép có hàm lượng Cr rất thấp ở trạng thái hoạt động. Khi tăng hàm lượng Cr đến khoảng 12% trọng lượng (ứng với $n = 1$ trong qui luật $n/8$) thì Cr trở nên thụ động trong các môi trường trên. Trong môi trường không oxy hoá như HCl, $H_2SO_4$ loãng thì tăng hàm lượng Cr sẽ tăng ăn mòn, trong khi đó thì trong môi trường oxy hoá như $HNO_3$ tốc độ ăn mòn giảm.

Hàm lượng cacbon và chế độ gia công nhiệt ảnh hưởng lớn đến độ bền với ăn mòn của thép hợp kim Cr. Sau khi tôi, Cr và C nằm trong dung dịch rắn, thép rất bền với ăn mòn. Khi ram sau tôi thì crom cacbua tiết ra, trong đó 1% C liên kết với 10 ÷ 12% Cr do đó hàm lượng Cr trong dung dịch rắn giảm. Nhiệt độ ram càng cao thì lượng cacbua thoát ra càng nhiều và độ bền với ăn mòn càng giảm.

Các loại thép không gỉ Cr thường dùng là 12Cr13 (C < 0,12%, Cr 13% tương đương thép 403, Mỹ), 30Cr13, 20Cr13, 40Cr13, 12Cr17, 12Cr18, 15Cr28, 15Cr25.

### 6.2.2. Thép không gỉ mactensit

Nhiều thép mactensit có hàm lượng Cr thấp hơn 11%, nên thực ra không phải là thép không gỉ.

Tuy nhiên đa số thép không gỉ mactensit chứa 11,5 ÷ 13,5% Cr và có thể biến cứng, bằng xử lý nhiệt như các thép thông thường. Thép 410 và 420 thường chứa 13% Cr còn thành phần cacbon thì thay đổi.

Thép không gỉ mactensit thường dùng ở những nơi cần độ bền với ăn mòn trung bình nhưng cần độ bền cơ và độ cứng cao như các van nước, bơm và các chi tiết của tuốcbin hơi.

### 6.2.3. Thép không gỉ ferit

Thép này chỉ chứa Cr (16 ÷ 30%), đôi khi có Mo và một số kim loại khác Cr là nguyên tố ổn định trạng thái ferit và giữ hợp kim ở cấu trúc mạng lập phương thể tâm.

Khác với ôstênit có độ hoà tan cacbon cao, thép không gỉ ferit có độ hoà tan cacbon và nitơ thấp nên dễ bị ăn mòn tinh giới do kết tủa cacbon và nitrua. Thép không gỉ ferit có chuyển biến pha khi hàn làm cho thép giòn mặc dù hàm lượng cacbon và nitơ rất thấp.

Thêm Ti và Nb sẽ giảm ăn mòn tinh giới.

Thép không gỉ ferit được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp.

### 6.2.4. Thép không gỉ ôstênit Cr-Ni

Thêm Ni vào thép không gỉ Cr sẽ mở rộng vùng ôstênit và cải thiện cơ tính của thép. Thường dùng thép Cr-Ni 18-8 chứa 17 ÷ 20% Cr và 8 ÷ 11% Ni. Sau khi tôi ở nhiệt độ cao thép này có cấu trúc ôstênit. Thép ôstênit Cr-Ni khác thép Cr ở chỗ rất dẻo và chịu hàn tốt. Độ bền với ăn mòn của thép Cr-Ni chủ yếu do Cr đem lại. Thêm Ni tăng độ bền của thép không gỉ trong môi trường không oxy hoá hoặc oxy hoá yếu.

Thép ôstênit Cr-Ni bền trong $HNO_3$ thấp hơn 65% ở nhiệt độ thường, không bền ở nhiệt độ sôi và $HNO_3$ đậm đặc vì bị quá thụ động.

Trong các axit yếu như axit boric, axit limonic, picric, lactic... thì thép này rất bền.

Thép Cr-Ni bị ăn mòn trong HCl, $H_2SO_4$ loãng, $CH_3COOH$ (đóng băng), $H_2C_2O_4$, HCOOH khi sôi, trong $H_2S$.

Nhược điểm lớn nhất của thép không gỉ là trong điều kiện nhất định nó có khuynh hướng bị ăn mòn tinh giới, ăn mòn điểm (pitting corrosion), khe và nứt.

Để chống ăn mòn tinh giới thép không gỉ ta dùng các biện pháp sau:

a) Thêm các nguyên tố như Nb, Ti có ái lực tạo cacbua với cacbon mạnh hơn. Hàm lượng Ti phải 5 lần, Nb 10 lần lớn hơn hàm lượng C.

b).Giảm hàm lượng cacbon xuống dưới 0,015%.

c) Tôi ở nhiệt độ 1050 ÷ 1100°C để Cr và C nằm trong dung dịch rắn.

d) Nung lên ở 870°C để phá mạng lưới cacbua và san bằng hàm lượng Cr.

Thép không gỉ Crom cao thường bị ăn mòn tinh giới trong dung dịch $HNO_3$, $HNO_3$ + HF, trong dung dịch NaCl... do tiết ra crom cacbua, khi làm lạnh sau tôi. Để tránh hiện tượng này sau khi tôi phải ram ở nhiệt độ 600 ÷ 800°C.

Để tránh ăn mòn thép không gỉ ôstênit Cr-Ni ta dùng phương pháp bảo vệ catôt bằng dòng ngoài hoặc tăng hàm lượng Ni lên đến 30 ÷ 40% hoặc đuổi oxy, giảm hàm lượng N và P.

## 6.3. ĐỒNG VÀ HỢP KIM

Đồng là kim loại dẫn điện, dẫn nhiệt, độ bền cơ học và với ăn mòn tốt. Nhưng đồng đắt hơn thép không gỉ và thép cacbon. Điện thế điện cực tiêu chuẩn $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu}$ của đồng khoảng 0,34 V và $E^{o}_{Cu^{+}/Cu}$ = 0,52 V. Trong NaCl 3% $E_{đồng}$ = 0,06 V, trong HCl 1N thì $E_{đồng}$ = 0,15 V.

### 6.3.1. Đồng

Sự ăn mòn của đồng xảy ra trong môi trường nước chứa oxy hoà tan hay trong dung dịch chứa các chất oxy hoá khử (redox) với $E^{cb}_{redox} > E^{cb}_{Cu^{2+}/Cu}$. Ví dụ $E^{cb}_{O_2} > E^{cb}_{Cu^{2+}/Cu}$. Mặt khác khi có mặt các ligand tạo phức như $Cl^-$, $NH_3$, $CN^-$... thì đồng tạo thành các ion phức như $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $CuCl_2^-$ ... và $E^{cb}_{đồng}$ sẽ dịch chuyển về phía âm hơn nên nó bị ăn mòn.

Ví dụ: $$Cu + 2Cl^- \rightarrow CuCl_2^- + e$$

$$E^{cb}_{CuCl_2^-/Cu} = 0{,}194 + 0{,}059\lg\frac{C_{CuCl_2^-}}{(C_{Cl^-})^2} \text{ ở 25oC}$$

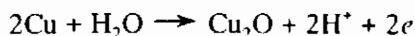
Khi $C_{Cl^-} = 1$, $C_{CuCl_2^-} = 10^{-6}$ ta có:

$$E^{cb}_{CuCl_2^-/Cu} = -0{,}16 \text{ V}$$

Vì vậy tại một giá trị pH nhất định, đồng sẽ bị ăn mòn trong dung dịch HCl với sự khử catôt $H^+$ thành $H_2$.

Tốc độ ăn mòn của đồng trong nước thiên nhiên trung tính hoặc hơi kiềm như nước biển là rất nhỏ, nhưng lượng hợp chất đồng sinh ra đủ để giết các sinh vật như các loại tảo, hầu hà bám lên bề mặt đồng.

Sự ăn mòn của đồng trong các môi trường trên bị kìm hãm bởi màng oxyt $Cu_2O$:



$$2Cu + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^+ + 2e$$

Trong nước biển tù, tốc độ ăn mòn đồng khoảng 25 ÷ 50 μm/năm ($i_{am}$ = 2 ÷ $4.10^{-2}$ $Am^{-2}$), thấp hơn mật độ dòng giới hạn của phản ứng khử oxy rất nhiều ($i_{L,O_2}$ = 0,2 ÷ 0,3 $Am^{-2}$). Chất lỏng chuyển động với tốc độ lớn dọc theo thiết bị đồng có thể phá huỷ màng oxyt $Cu_2O$, khi đó tốc độ ăn mòn của đồng sẽ phụ thuộc tốc độ khử oxy.

Tốc độ chuyển động cực đại cho phép của chất lỏng đối với thiết bị bằng đồng là 0,5 ÷ 0,75 $ms^{-1}$.

Trong không khí chứa $H_2S$ thì đồng tạo thành CuS, chứa $CO_2$ tạo thành $(CuOH)_2CO_3$, còn chứa $SO_2$ thì thành $CuSO_4.3Cu(OH)_2$ có tính bảo vệ. Các mái bằng đồng có thể bền hàng thế kỷ.

### 6.3.2. Các hợp kim của đồng

Tính chất cơ học của đồng được cải thiện rõ rệt khi thêm các kim loại khác như Sn, Zn, Ni và Be.

#### *6.3.2.1. Đồng thau Cu-Zn (30% Zn)*

Nó được sử dụng trong các thiết bị trao đổi nhiệt nhỏ trong ôtô, tủ lạnh... Thêm vào hợp kim 0,02 ÷ 0,06% As sẽ hạn chế được ăn mòn chọn lựa thải loại kẽm. Trong các thiết bị ngưng tụ hơi bằng nước lạnh có chứa một lượng nhỏ ion $Cl^-$ thì các ống trao đổi nhiệt của nó được làm bằng đồng thau (Cu-Zn hay CuZn29Sn1). Trong các thiết bị trao đổi nhiệt loại công nghiệp làm lạnh bằng nước biển ta dùng CuZn22Al2 nếu tốc độ chuyển động của nước biển không lớn.

Theo Nguyễn Văn Chiển thì đồ đồng Đông Sơn không phải là đồng thau. Thành phần phân tích của nó như sau:

| Thành phần | Cu, % | Pb, % | Sn, % | Fe, % | Ag, % | Au, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Lưỡi rìu | 55,2 | 17,3 | 15,3 | 4,4 | 0,012 | Vết |
| Bình đồng | 57,2 | 19,3 | 16,1 | 2,4 | 0,17 | Vết |

Như vậy đồ đồng Đông Sơn phải gọi là đồng thanh (bronze) mới đúng, trong dân gian có khi còn gọi là đồng đen. Loại hợp kim này cứng và giòn hơn đồng, đồng thau.

### *6.3.2.2. Hợp kim Cu-Ni*

Để thiết bị trao đổi nhiệt nhỏ hơn, tiết kiệm trọng lượng và không gian trong các tàu và thuyền ta phải dùng tốc độ nước làm lạnh lớn hơn khiến cho sự trao đổi nhiệt tốt hơn. Trong trường hợp này ta phải dùng các hợp kim bền với ăn mòn - mài mòn như CuNi10, CuNi30. Nếu thêm 0,5 ÷ 1,5% Fe vào hợp kim thì sẽ cải thiện được tính chất chống ăn mòn. Fe rất quan trọng để tạo thành một màng bảo vệ bền với tốc độ chuyển động lớn của chất lỏng làm lạnh. Ta cũng thu được kết quả tương tự nếu thêm $FeSO_4$ vào trong nước làm lạnh. Tuy nhiên nếu tốc độ chảy khá lớn hay nước biển quá ô nhiễm thì hợp kim của đồng không chịu được. Ta cũng không thể dùng thép không gỉ vì sẽ có hiện tượng ăn mòn điểm (pitting).

Trong trường hợp này tốt nhất là dùng titan. Bảng 6.1 trình bày tốc độ cực đại của nước biển (trong ống làm lạnh) tương ứng với từng kim loại và hợp kim.

***Bảng 6.1. Tốc độ chảy cực đại của các vật liệu***

| Kim loại và hợp kim | Tốc độ chảy cực đại, $m.s^{-1}$ |
|---|---|
| Cu | 0,75 |
| Thép mạ (mạ Ni, Cu, Cu-Zn) | 1,5 |
| Cu-Zn-Al | 2,6 |
| Cu Ni 10 Fe | 3,2 |
| Cu Ni 30 Fe | 4,5 |
| Ti | 10 |

## 6.4. NIKEN VÀ HỢP KIM

Niken hoà tan trong axit không oxy hoá và loãng chậm hơn sắt. Trong dung dịch nước hoà tan tốt oxy, niken có thể bị thụ động, nhưng màng thụ động ấy không bền như của crom. Trong nước biển tĩnh niken có khuynh hướng bị ăn mòn điểm (pitting). Niken nguyên chất hay kim loại mạ niken được dùng làm thùng chứa dung dịch kiềm đậm đặc, đặc biệt là NaOH, ngay cả ở trạng thái nóng chảy.

Có ba nhóm hợp kim niken sau.

### 6.4.1. Hợp kim Ni-Cu chứa 70% Ni (hợp kim Monel)

Monel bền trong nước biển chuyển động. Nó cũng được dùng làm bể chứa dung dịch axit HF (không có oxy hoà tan) ở bất kỳ nồng độ nào đến tận nhiệt độ sôi.

Hợp kim này không dùng được trong môi trường oxy hoá mạnh.

### 6.4.2. Hợp kim Ni-Cr chứa 80% Ni

Tên thương mại của hợp kim này:

Nimonic Ni 80 Cr 20

Inconel Ni 76 Cr 16 Fe 7

Những hợp kim này bị thụ động dễ dàng và được dùng trong các điều kiện mà thép không gỉ không bền.

### 6.4.3. Hợp kim Ni-Mo

Nó có tên thương mại là Hastelloy.

Hastelloy A Ni60Mo20Fe20

Hastelloy B Ni65Mo30Fe5

Hastelloy C Ni59Mo17Cr14Fe6W5

Hai hợp kim Hastelloy A và B bền trong axit HCl và $H_2SO_4$ đến nồng độ 60% ở tất cả các nhiệt độ trong điều kiện không oxy hoá. Hastelloy C bền trong môi trường oxy hoá.

## 6.5. NHÔM VÀ HỢP KIM

### 6.5.1. Nhôm

Điện thế điện cực tiêu chuẩn của nhôm $E^{o}_{Al^{3+}/Al}$ = –1,66 V rất âm nên nhôm kém bền nhiệt động. Trong không khí trên bề mặt nhôm có một lớp oxyt $Al_2O_3$ dày từ 5 đến 20 nm, do đó điện thế điện cực của nhôm trở nên dương hơn.

Nhôm bền trong không khí, ngay cả khi có mặt $SO_2$.

Trong dung dịch NaCl 3%, điện thế điện cực của nhôm là –0,55 V. Trong dung dịch trung tính và trong nước, nhôm bị ăn mòn với phản ứng catôt khử oxy và khử hydro.

Ở pH > 4, ion $Al^{3+}$, sản phẩm của quá trình ăn mòn, tạo thành với $OH^-$, nhôm hydroxyt $Al(OH)_3$ khó tan, sau đó chuyển hoá tiếp thành $Al_2O_3.nH_2O$.

Màng oxyt và hydroxyt tạo thành có tính bảo vệ, nên nhôm rất bền trong dung dịch chất điện giải trung tính không chứa các chất hoạt hoá như các clorua.

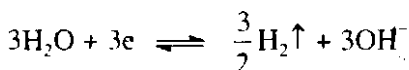
Tăng hay giảm pH của môi trường trong một phạm vi nhất định đều dẫn tới tăng ăn mòn Al vì oxyt và hydroxyt của nhôm lưỡng tính. Tính chất lưỡng tính của nhôm hydroxyt làm cho nó bị ăn mòn trong môi trường kiềm với quá trình catôt khử hydro của nước.

Quá trình anôt:

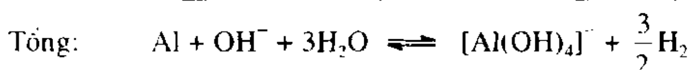


$$Al + 4OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^- + 3e$$

Quá trình catôt:



$$3H_2O + 3e \rightleftharpoons \frac{3}{2}H_2\uparrow + 3OH^-$$



Tổng: $$Al + OH^- + 3H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^- + \frac{3}{2}H_2$$

Trong axit $HNO_3$, $H_3PO_4$ và $H_2SO_4$ loãng nhôm bền với ăn mòn.

Nhôm tan trong axit HCl, HF, $H_2SO_4$ đậm đặc.

Nhôm bị ăn mòn rất nhanh trong dung dịch chứa $Hg^{2+}$ vì nó tác dụng với ion này tạo thành hỗn hống, trên đó không có màng bảo vệ.

Nhôm tạo thành với hợp chất $FeAl_3$ với sắt và $CuAl_2$ với đồng. Những hợp chất liên kim này có điện thế dương hơn Al, do đó chúng sẽ là catôt.

### 6.5.2. Hợp kim trên cơ sở Al

Các hợp kim nhôm được sử dụng rộng rãi trong kiến trúc, công nghệ ôtô, dụng cụ nhà bếp...

Ở pH trung tính Al và phần lớn các hợp kim của nó có thể bị ăn mòn điểm khi có mặt ion $Cl^-$. Tuy nhiên hợp kim Al cũng bền trong nước biển nếu bề mặt hợp kim sạch và dung dịch chuyển động hoặc được thay luôn. Sự tù đọng và tích luỹ sản phẩm ăn mòn có thể làm pH trong nước biển, nước ngọt không còn giữ được trung tính nữa và hợp kim sẽ bị ăn mòn điểm.

Khi tạo thành cặp pin galvanic với các kim loại khác (trừ Zn, Be, Mg) thì hợp kim Al sẽ là anôt và nó sẽ bị phân cực đến điện thế ăn mòn điểm.

Độ bền với ăn mòn của hợp kim nhôm thay đổi trong phạm vi rộng, tuỳ thuộc thành phần của hợp kim. Phần lớn các nguyên tố hợp kim đều làm giảm độ bền với ăn mòn của nó, nhưng vẫn được cho vào hợp kim để tăng độ bền cơ. Ở các nước Mỹ, Canađa... người ta sử dụng hệ thống ký hiệu gồm bốn chữ số ×××× để ký hiệu hợp kim nhôm. Mỗi loại hợp kim được đặc trưng bằng số hạng đầu tiên của bốn số trên. Hợp kim trong cùng loại được phân biệt bằng ba chữ số tiếp theo ×××. Hợp kim 1××× bao gồm Al nguyên chất với dư lượng tạp chất được kiểm soát để giữ một độ bền với ăn mòn cần thiết trong một trường hợp sử dụng nhất định. Lượng tạp chất và nguyên tố hợp kim nhỏ nhất khiến hợp kim bền với ăn mòn và không bị ăn mòn nứt dưới ứng suất, nhưng độ bền cơ kém. Vì vậy ít dùng hợp kim 1×××.

Hợp kim 2××× chứa Cu là nguyên tố hợp kim chủ yếu.

Hợp kim 3××× chứa Mn và Mg + Mn.

Hợp kim 4××× chứa Si là nguyên tố hợp kim chủ yếu.

Hợp kim 5××× chứa Si và Mg (nhiều hơn 3×××) và Cr.

Hợp kim 6××× chứa Si + Mg là nguyên tố hợp kim quan trọng.

Hợp kim 7××× chứa Zn + Mg là nguyên tố hợp kim quan trọng.

Bảng 6.2 cho biết thành phần và ký hiệu một số hợp kim Al theo tiêu chuẩn TCVN và tiêu chuẩn của Hiệp hội Nhôm (AA) của Mỹ.

***Bảng 6.2. Thành phần, ký hiệu một số hợp kim nhôm***

| Hệ hợp kim | Ký hiệu | | Thành phần, % |
|---|---|---|---|
| | Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN | Tiêu chuẩn Hiệp hội nhôm AA | |
| | Hợp kim biến dạng | | |
| Al sạch | Al 99,6 | 1060 | 99,6 |
| Công nghiệp | Al 99,00 | 1100 | 99,0 Al |
| Al-Cu-Mg | AlCu4,4Mg1,5Mn0,6 | 2024 | 4,4Cu-1,5Mg-0,6Mn |
| Al-Mn | AlMn1,2 | 3004 | 1,2Mn-0,12Cu |
| Al-Mg | AlMg1,4 | 5050 | 1,4Mg |
| Al-Mg-Si | AlMg1Si0,6 | 6061 | 1Mg-0,6Si-0,2Cr0,3Cu |
| Al-Zn-Mg | AlZn4,5Mg1,4 | 7005 | 4,5Zn-1,4Mg-0,12Cr–0,4Mn-0,15Zr |
| | Hợp kim đúc | | |
| Al-Cu | AlCu4,5 Đ | 295,0 | 4,5Cu-1Si |

Hợp kim hệ Al-Cu điển hình là dura có thành phần (%) Cu4; Mg0.6; Mn0,6; Si và Fe0,7. Sau khi tôi, dura là dung dịch rắn quá bão hoà. Dura chỉ có độ bền cơ cao sau khi hoá già tự nhiên hay nhân tạo. Hoá già là dạng nhiệt luyện dùng cho hợp kim có quá trình tiết pha biến cứng (phân huỷ dung dịch rắn quá bão hoà). Quá trình tiết pha biến cứng có thể xảy ra ở nhiệt độ phòng - hoá già tự nhiên, hoặc ở nhiệt độ cao hơn - hoá già nhân tạo. Khi hoá già tự nhiên trong dura đã tôi không xảy ra biến đổi đáng kể về cấu trúc và độ bền với ăn mòn.

Khi hoá già nhân tạo thì ở biên giới các hạt có các hợp chất liên kim $CuAl_2$ (pha θ) kết tủa. Các hợp chất liên kim này sẽ là catôt. Vì vậy sau khi hoá già nhân tạo durra có độ bền với ăn mòn thấp hơn so với hoá già tự nhiên. Khi có các liên kim $CuAl_2$ kết tủa ở dạng chuỗi liên tục ở biên giới các hạt thì dura có khuynh hướng bị ăn mòn tinh giới vì xuất hiện vùng nghèo đồng ở biên giới hạt. Nồng độ đồng giảm từ 4% xuống còn 0,3 ÷ 0,5%. Điện thế điện cực của liên

kim $CuAl_2$ và của hạt dương hơn vùng nghèo đồng, do đó vùng này sẽ bị ăn mòn mạnh lên.

Khi hoá già nhân tạo kéo dài thì chuỗi liên kim không còn liên tục do đó độ bền với ăn mòn của dura tăng lên. Dura có chuỗi liên kim $CuAl_2$ liên tục ở biên giới hạt bị ăn mòn nứt trong khí quyển, trong dung dịch clorua.

## 6.6. CHÌ VÀ HỢP KIM

Điện thế điện cực tiêu chuẩn của chì là –0,126 V thuộc loại bền nhiệt động trung bình. Điện thế ăn mòn trong dung dịch NaCl 0,5 N là –0,312 V. Độ khống chế anôt $C_a = \dfrac{\Delta E_A}{\Delta E_A + |\Delta E_C|} = 0{,}06$.

Chì ít bị thụ động.

Chì mềm, nhiệt độ nóng chảy thấp, dễ tạo hình. Chì có chứa 0,06% Cu bền với axit $H_2SO_4$, có nồng độ nhỏ hơn 96% ở nhiệt độ thường. Tốc độ ăn mòn chì trong $H_2SO_4$ nồng độ nhỏ hơn 80% sôi là 2 mm/năm. Chì bền trong $H_3PO_4$ nóng hay lạnh, $H_2CrO_4$ (dung dịch mạ Cr), HF nồng độ nhỏ hơn 60 ÷ 65% ở nhiệt độ thường. Tốc độ ăn mòn chì trong nước biển là 0,0125 mm/năm. Chì bền trong khí quyển công nghiệp, clo khô hay ướt, trong $SO_2$, $SO_3$, $H_2S$.

Tuy nhiên chì không bền trong $HNO_3$ nhỏ hơn 70%, HCl, $H_2SO_4$ lớn hơn 96% ở nhiệt độ thường, kiềm, HF khí và trong các axit hữu cơ có hoà tan oxy.

Chì cứng chứa 3 ÷ 18% Sb có độ bền cơ gấp đôi chì.

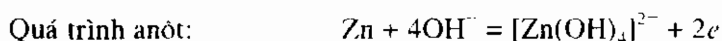
## 6.7. KẼM VÀ CADIMI

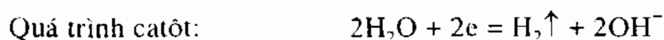
Điện thế điện cực tiêu chuẩn của kẽm là $E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76$ V, của cadimi là $E^{o}_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}4$ V. Trong NaCl 3% thì điện thế ăn mòn $E^{Zn}_{am} = -0{,}83$ V và $E^{Cd}_{am} = -0{,}52$ V cho nên cả Zn lẫn Cd có thể bị ăn mòn với phản ứng catôt là khử oxy hay $H^+$.

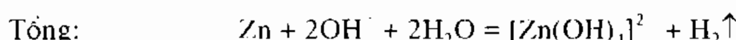
Trong môi trường axit Zn và Cd bị ăn mòn với phản ứng catôt là khử ion $H^+$. Những tạp chất có quá thế hydro thấp (Cu, Fe...) tăng nhanh tốc độ ăn mòn kẽm trong dung dịch axit. Tốc độ ăn mòn "kẽm tinh khiết cao" trong dung dịch axit không oxy hoá rất nhỏ.

Trong môi trường trung tính dưới màng ẩm mỏng (ăn mòn khí quyển) kẽm và cadimi bị ăn mòn với quá trình catôt là khử oxy. Khi ấy trên bề mặt kim loại tạo thành màng hydroxyt của kẽm hoặc cadimi có tính bảo vệ. Kẽm hydroxyt thì lưỡng tính còn cadimi hydroxyt có tính kiềm. Do đó khi tăng pH thì thoạt tiên tốc độ ăn mòn kẽm giảm xuống sau đó tăng lên.

Trong môi trường kiềm kẽm bị ăn mòn với quá trình catôt khử $H_2O$.


Quá trình anôt: $Zn + 4OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-} + 2e$

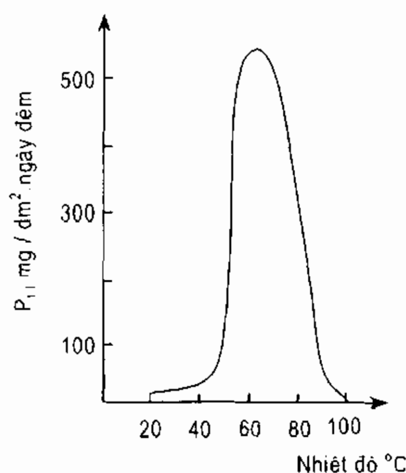

Quá trình catôt: $2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^-$


Tổng: $Zn + 2OH^- + 2H_2O = [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2\uparrow$

Khác với kẽm, tốc độ ăn mòn của cadimi giảm khi tăng pH.

Trong môi trường axit trung tính nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến sự ăn mòn kẽm (hình 6.1). Dưới 50°C nhiệt độ ít ảnh hưởng đến tốc độ ăn mòn. Tốc độ ăn mòn đạt cực đại ở 70°C, sau đó giảm nhanh vì ở nhiệt độ nhỏ hơn 50°C và ở nhiệt độ lớn hơn 95°C trong môi trường nước cất, trên bề mặt Zn có một lớp phủ sít, chặt, bảo vệ.

Trong khoảng nhiệt độ từ 50 ÷ 95°C, bề mặt kẽm có màng sản phẩm ăn mòn dạng hạt kém bền, nên tốc độ ăn mòn lớn. Mặt khác ở nhiệt độ cao điện thế điện cực kẽm trở nên dương hơn thép. Do đó trong cặp pin galvanic Fe-Zn, kẽm sẽ là catôt, không bị ăn mòn.




***Hình 6.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ ăn mòn kẽm trong nước cất***

Độ ẩm tương đối của khí quyển, thời gian tồn tại của màng ẩm cũng ảnh hưởng lớn đến tốc độ ăn mòn kẽm trong khí quyển. Ví dụ:

| Môi trường khí quyển | Nông thôn | Ngoại ô | Thành phố | Khu công nghiệp |
|---|---|---|---|---|
| Tốc độ ăn mòn, μm/năm | 2 | 4 | 5 | 11 |

Trong khí quyển nhiễm khí $SO_2$ và trong dung dịch chứa $Cl^-$, sự ăn mòn kẽm tăng lên đáng kể. Trong điều kiện độ ẩm và nhiệt độ cao (nhiệt đới) kẽm kém bền. Ngược lại cadimi lại rất bền trong điều kiện nhiệt đới chứa $Cl^-$, còn trong khí quyển công nghiệp Cd bị ăn mòn mạnh hơn Zn. Để tăng độ bền với ăn mòn của Zn và Cd ta cần cromat hoá bề mặt của chúng.

### 6.8. TITAN VÀ HỢP KIM

Khi có mặt oxy và ẩm, trên bề mặt titan có một lớp oxyt $TiO_2$ bám chắc, bảo vệ tốt. Màng oxyt $TiO_2$ hình thành tại mọi pH và hợp kim titan bền với đa số dung dịch axit và kiềm.

Titan bền trong nước biển, dung dịch các muối clorua, $ClO^-$, clo ướt, $HNO_3$...

Các muối $FeCl_3$, $CuCl_2$ gây ăn mòn điểm phần lớn các kim loại và hợp kim, nhưng lại ức chế sự ăn mòn titan. Titan không bền trong $H_2SO_4$, HCl tương đối tinh khiết, nhưng lại bền khi axit bị nhiễm tạp chất $Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$.

Hợp kim hoá titan bằng 30% Mo sẽ tăng độ bền với ăn mòn trong HClO. Thêm một lượng nhỏ Pd, Pt và các kim loại quí khác vào Ti sẽ tăng độ bền với ăn mòn của nó trong môi trường khử trung bình.

Tuy nhiên khi sử dụng titan phải lưu ý một số vấn đề sau:

a) Khi titan tiếp xúc với kim loại bị ăn mòn như thép thì nó sẽ hấp thụ hydro và trở nên giòn.

b) Khi làm sạch titan bằng HCl với chất ức chế không thích hợp thì nó sẽ nhanh chóng bị ăn mòn.

c) Không được sử dụng titan trong HCl, $H_2SO_4$, HF tương đối tinh khiết hoặc clo khô.

d) Khi tiếp xúc với teflon và chất dẻo chứa chì thì titan bị phá huỷ mạnh.

## 6.9. CÁC KIM LOẠI VÀ HỢP KIM KHÁC

Những kim loại và hợp kim sau đây ít dùng nhưng cũng có vai trò quan trọng.

### 6.9.1. Hợp kim coban

Hợp kim này chịu mài mòn, có tính năng cơ học và chịu nhiệt độ cao. Thường dùng trong kỹ thuật hàng không, tên lửa. Co gần giống với Ni và các hợp kim Co dùng trong kết cấu thường chứa một lượng Ni đáng kể để ổn định pha lập phương diện tâm và tăng độ dẻo ở nhiệt độ cao. Cũng giống như hợp kim của Fe và Ni, độ bền với ăn mòn của Co được cải thiện khi thêm Cr, Ni, Mo và W.

Một ứng dụng quan trọng của hợp kim Co ở nhiệt độ thường là làm các bộ phận giả trong cơ thể con người (ví dụ, khớp háng nhân tạo). Hợp kim Co-Cr có tính chịu mài mòn và bền với ăn mòn rất thích hợp với công việc này, trong khi thép không gỉ hợp kim Ni không dùng được.

### 6.9.2. Hợp kim Zr

Zr có tính chất giống Ti. Nó bền trong tất cả các axit mạnh như $H_2SO_4$, $HNO_3$ và đặc biệt Zr bền trong HCl mọi nồng độ, tại mọi nhiệt độ.

Cũng giống như Ti, zirconi không bền trong HF. Tuy nhiên Zr bị ăn mòn trong các dung dịch clorua chứa các cation oxy hoá như $Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$. Một ứng dụng quan trọng của hợp kim Zr là dùng để dát vào các thanh nhiên liệu trong lò phản ứng hạt nhân và các thiết bị đòi hỏi có tiết diện ít bắt giữ neutron. Sự kết hợp giữa hai tính chất cho neutron xuyên qua và bền với ăn mòn trong nước nhiệt độ cao (315°C), áp suất cao làm cho Zr chiếm vị trí độc tôn trong công việc này.

### 6.9.3. Tantal

Tantal bền trong tất cả axit mạnh như HCl, $H_2SO_4$, $HNO_3$ tại mọi nồng độ và nhiệt độ (cho đến sôi). Trái với titan, tantal bền trong $HNO_3$ bốc khói nhưng nhạy cảm với xâm thực của HF. Nhược điểm của tantal là đắt.

### 6.9.4. Hợp kim Mg

Hợp kim Mg tương đối nhạy cảm với ăn mòn. Nhưng vì rất nhẹ nên được dùng trong ngành hàng không, vũ trụ và công nghiệp ôtô. (Thường thêm Al để tăng độ bền cơ của dung dịch rắn). Để tăng cực đại độ bền với ăn mòn, kim loại không được có tạp chất kim loại nặng như Fe, Ni, Cu. Hợp kim này chủ yếu được dùng trong khí quyển xâm thực nhẹ kèm theo lớp phủ hữu cơ và lớp phủ chuyển hoá.

### 6.9.5. Các kim loại vô định hình hay kim loại thuỷ tinh

Các kim loại này được tạo ra bằng cách đóng rắn nhanh băng mỏng hoặc sợi kim loại.

Có hai loại cấu trúc vô định hình:

a) Hai (hoặc nhiều hơn) kim loại nhóm chuyển tiếp như Cu-Zr, Cu-Ti, Ni-Nb có thể tạo thành cấu trúc vô định hình (thuỷ tinh).

b) Sự kết hợp của các kim loại bao gồm Fe, Cr, Ni với các á kim như B, P, Si hoặc C cũng tạo thành cấu trúc vô định hình. Trong cả hai loại trên, hợp kim vô định hình (thuỷ tinh) đều có độ bền với ăn mòn cao hơn hợp kim tinh thể, tuy nhiên hệ thống kim loại - kim loại như Cu trong Ti hoặc Zr độ bền với ăn mòn chỉ tăng 20%, còn hệ thống kim loại - á kim thì cải thiện nhiều hơn.

Trạng thái thuỷ tinh dường như cải thiện độ bền của màng thụ động trên Fe-Cr-Ni. Khi hàm lượng Cr tăng lên, tốc độ ăn mòn giảm xuống còn rất nhỏ và độ bền ăn mòn khe, ăn mòn điểm tăng lên mạnh ngay cả ở hàm lượng Cr thấp hơn rất nhiều so với thép không gỉ thông thường. Ví dụ điện thế ăn mòn điểm tăng lên đến 1 V tại hàm lượng Cr 7% so với tối thiểu là 12% Cr ở các thép không gỉ thông thường.

Hiện nay hợp kim thuỷ tinh còn ít được sử dụng để tăng độ bền với ăn mòn vì khó khăn về kỹ thuật và giá thành.

Hợp kim vô định hình chỉ bị kết tinh lại ở nhiệt độ tương đối cao.

*Chương 7*

# ĂN MÒN HOÁ HỌC (ĂN MÒN KHÍ KHÔ)

Ăn mòn hoá học là sự phá huỷ của kim loại trong môi trường khí khô ở nhiệt độ cao hoặc trong chất không phải là điện giải.

Thường lý thuyết ăn mòn hoá học mô tả quá trình tác dụng của kim loại với khí (chủ yếu là oxy) ở nhiệt độ cao, vì vậy còn gọi là ăn mòn khí khô.

## 7.1. NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA SỰ ĂN MÒN KIM LOẠI Ở NHIỆT ĐỘ CAO

Ở nhiệt độ cao, kim loại bị oxy hoá theo phương trình:



$$Me + O_2 \rightleftharpoons MeO_2 \qquad (1)$$

Me - kim loại giả thiết có hoá trị 4.

Hằng số cân bằng Kcb của phản ứng (1) có thể biểu diễn qua hoạt độ cân bằng $a_{O_2}^{cb}$ hoặc áp suất cân bằng $P_{O_2}^{cb}$ của oxy, hoạt độ $a_{Me}$ của kim loại và $a_{MeO_2}$ của oxyt:

Thật vậy: $$K_{cb} = \frac{a_{MeO_2}}{a_{O_2}^{cb}.a_{Me}} \qquad (7.1)$$

Vì $MeO_2$ và Me ở thể rắn nên $a_{MeO_2} = a_{Me} = 1$.

Rút ra: $$K_{cb} = \frac{1}{a_{O_2}^{cb}} = \frac{1}{P_{O_2}^{cb}} \qquad (7.2)$$

$P_{O_2}^{cb}$ chính là áp suất phân huỷ của oxy do oxyt phân huỷ tại cân bằng. Khi phản ứng (1) xảy ra thì khối lượng kim loại và oxy sẽ giảm còn khối lượng của oxyt sẽ tăng.

Ta biết rằng năng lượng tự do *G* của vật chất tỷ lệ với số mol của nó. Như ta đã biết thế hoá học μ có thể tính theo công thức:

$$\mu = \mu^o + RT\ln a \qquad (7.3)$$

$\mu^o$ - thế hoá học của 1 mol khí khi $a = 1$.

Biến thiên năng lượng tự do $\Delta G$ của phản ứng:

$$\Delta G = G_{\text{sản phẩm}} - G_{\text{ban đầu}} = \Sigma\mu_{\text{sản phẩm}} - \Sigma\mu_{\text{ban đầu}}$$

trong đó $G_{\text{ban đầu}}$ - năng lượng tự do của trạng thái ban đầu trước khi Me bị ăn mòn;

$G_{\text{sản phẩm}}$ - năng lượng tự do của các sản phẩm sau khi Me bị ăn mòn.

Căn cứ vào phản ứng (1) ta có thể viết:

$$\Delta G = \mu_{MeO_2} - (\mu_{Me} + \mu_{O_2})$$

$$= \mu^{o}_{MeO_2} + RT\ln a_{MeO_2} - \mu^{o}_{Me} - RT\ln a_{Me} - \mu^{o}_{O_2} - RT\ln a^{mt}_{O_2}$$

Đặt $\Delta G^{o} = \mu^{o}_{MeO_2} - \mu^{o}_{Me} - \mu^{o}_{O_2}$ là biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn ta có:

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT\ln\frac{a_{MeO_2}}{a_{Me}.a^{mt}_{O_2}} \qquad (7.4)$$

$a^{mt}_{O_2}$ - hoạt độ của oxy trong môi trường khi phản ứng (1) chưa đạt trạng thái cân bằng.

Khi có cân bằng thì $\Delta G = 0$; $a^{mt}_{O_2} = a^{cb}_{O_2}$

Vậy $$\Delta G^{o} = -RT\ln\frac{a_{MeO_2}}{a_{Me}.a^{cb}_{O_2}}$$

Vì $a_{Me} = a_{MeO_2} = 1$ và sau khi thay $a^{cb}_{O_2}$ bằng $P^{cb}_{O_2}$ ta có:

$$\Delta G^{o} = -RT\ln\frac{1}{P^{cb}_{O_2}} \qquad (7.5)$$

Tóm lại công thức (7.4) trở thành:

$$\Delta G = -RT\ln\frac{1}{P^{cb}_{O_2}} + RT\ln\frac{1}{P^{mt}_{O_2}}$$

$$\Delta G = -RT\ln\frac{P^{mt}_{O_2}}{P^{cb}_{O_2}} \qquad (7.6)$$

$P^{mt}_{O_2}$ - áp suất riêng phần của oxy trong môi trường trên bề mặt oxyt.

Phương trình (7.6) cho phép tiên đoán kim loại có bị oxy hoá hay không.

Nếu $P^{mt}_{O_2} > P^{cb}_{O_2}$ thì sự oxy hoá sẽ xảy ra vì $\Delta G < 0$, còn $P^{mt}_{O_2} < P^{cb}_{O_2}$ thì sự oxy hoá không thể xảy ra vì $\Delta G > 0$.

Áp suất phân huỷ của oxy $P_{O_2}^{cb}$ tăng khi tăng nhiệt độ. Do đó mặc dù tốc độ phản ứng tăng khi tăng nhiệt độ, nhưng xác xuất nhiệt động của sự oxy hoá kim loại giảm. Ví dụ trong khí quyển $P_{O_2}^{mt} = 0{,}21$ atm, còn áp suất của oxy do bạc oxyt phân huỷ theo phản ứng:



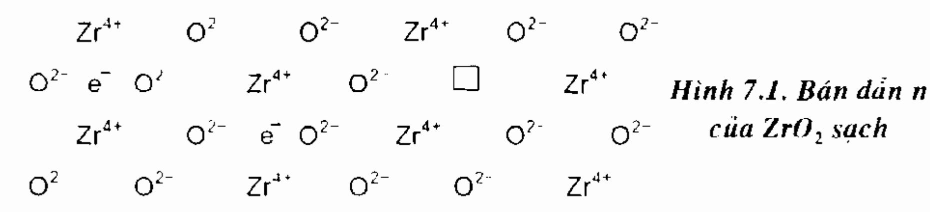
$$2Ag_2O \rightleftharpoons 4Ag + O_2$$

ở 400K là $P_{O_2}^{cb} = 6{,}9.10^{-1}$ atm nên $P_{O_2}^{cb} > P_{O_2}^{mt}$, sự oxy hoá bạc không xảy ra.

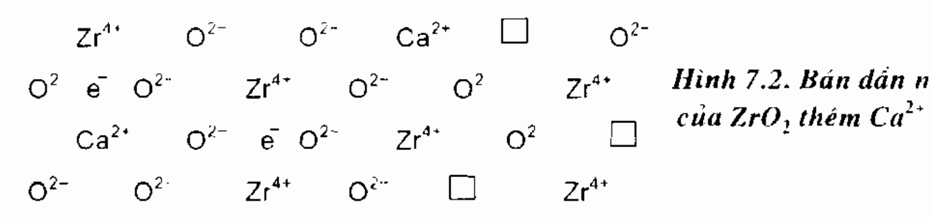
## 7.2. CẤU TẠO KHUYẾT TẬT CỦA OXYT

Thường các oxyt là các hợp chất không tỷ lượng. Một số oxyt thừa hoặc thiếu ion kim loại hay ion oxy.

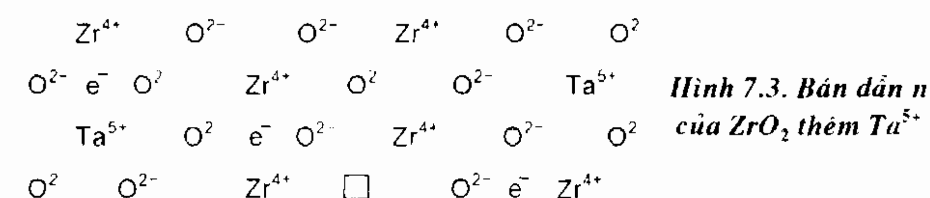
Hình 7.1 là sơ đồ zirconi oxyt $ZrO_2$ thừa kim loại. Trong mô hình này các vị trí khuyết (vacant) anion được biểu thị bằng hình vuông và cứ hai vị trí khuyết anion được bù 4 electron để trung hoà điện.




***Hình 7.1. Bán dẫn n của $ZrO_2$ sạch***




***Hình 7.2. Bán dẫn n của $ZrO_2$ thêm $Ca^{2+}$***

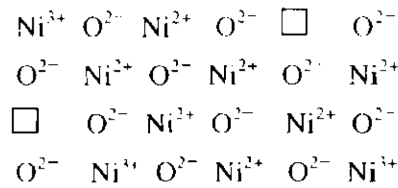



***Hình 7.3. Bán dẫn n của $ZrO_2$ thêm $Ta^{5+}$***

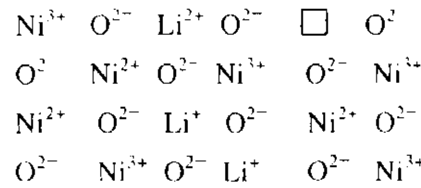
Trong cấu trúc này dòng điện được vận chuyển bởi electron dư và ion oxy ($O^{2-}$). Zirconi oxyt được gọi là bán dẫn *n* vì chứa electron dư chuyển điện. Có nhiều loại bán dẫn loại *n* thừa kim loại như CdO, $TiO_2$, $Ta_2O_5$, $Al_2O_3$, $SiO_2$,

$Cb_2O_5$, $PbO_2$, trong đó có loại do khuyết anion, có loại do ion kim loại xen kẽ hoặc đồng thời cả hai.

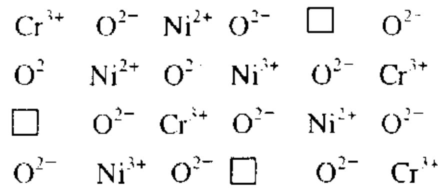
Các hình 7.2, 7.3 là mô hình có cho thêm $Ca^{2+}$ và $Ta^{5+}$ vào trong $ZrO_2$. Khi thêm $Ca^{2+}$ sẽ tạo ra một vị trí khuyết anion để bù điện tích, còn $Ta^{5+}$ sẽ tạo thêm điện tử dư.




***Hình 7.4. Mô hình mạng lưới bán dẫn p NiO không pha tạp***



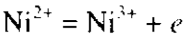

***Hình 7.5. Mô hình mạng lưới bán dẫn p NiO pha tạp $Li^{2+}$***




***Hình 7.6. Mô hình mạng lưới bán dẫn p NiO pha tạp $Cr^{3+}$***

Hình 7.4 là mô hình oxyt thiếu kim loại NiO. Cứ mỗi vị trí khuyết ion $Ni^{2+}$ lại có hai ion $Ni^{3+}$ bù vào. Ion hoá trị ba $Ni^{3+}$ có thể coi như một ion hoá trị hai $Ni^{2+}$ kết hợp với một "lỗ hổng electron" (hay là vắng một electron). Sự dẫn điện được thực hiện bằng khuếch tán các lỗ hổng electron (electron holes) tích điện dương này vì thế nó được gọi là bán dẫn loại *p*.

Cơ chế của quá trình dẫn điện như sau: Các lỗ hổng electron $Ni^{3+}$ di chuyển từ bề mặt phân chia oxyt / khí đến bề mặt phân chia oxyt / kim loại bằng cách nhận một electron từ cation láng giềng $Ni^{2+}$:



$$Ni^{2+} = Ni^{3+} + e$$

Ở đây không có sự chuyển động của ion mà chỉ có sự trao đổi electron. Khi đã đến bề mặt phân chia oxyt / kim loại thì lỗ hổng electron $Ni^{3+}$ nhận electron từ kim loại và trở thành $Ni^{2+}$.

Các hình 7.5, 7.6 là mô hình mạng bán dẫn *p* NiO có pha tạp $Li^{+}$ và $Cr^{3+}$.

Khi pha tạp $Li^+$ thì sự trung hoà về điện do tăng các lỗ hổng dương (positive holes) $Ni^{3+}$, còn khi pha tạp $Cr^{3+}$ thì bằng tăng vị trí khuyết cation (cation vacancy). Pha tạp $Li^+$ làm cho (Ni, Li)O trở thành bán dẫn *p* và xúc tác tốt, còn pha tạp $Cr^{3+}$ làm cho (Ni,Cr)O có độ khuếch tán cation tốt hơn NiO tinh khiết. Vì lý do trên hợp kim Ni chứa vài phần trăm Cr bị oxy hoá nhanh hơn Ni tinh khiết. NiO pha tạp $Li^+$ có tốc độ oxy hoá thấp hơn NiO tinh khiết.

Tóm lại, sự oxy hoá của một số kim loại bị khống chế bởi sự khuếch tán của các khuyết tật ion (ionic defects) qua lớp gỉ. Một ion có thể trở nên linh động hơn khi có khuyết tật loại xen kẽ hay khuyết ở mạng bên cạnh.

### 7.3. CƠ CHẾ ĂN MÒN KHÍ KHÔ

Sự tạo thành oxyt xảy ra theo cơ chế điện hoá.

Quá trình oxy hoá kim loại trong khí quyển khô ở nhiệt độ cao gồm hai giai đoạn:

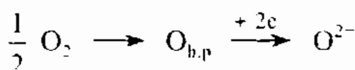
- Ở bề mặt phân chia kim loại / oxyt xảy ra phản ứng oxy hoá kim loại:



$$Me \longrightarrow Me^{n+} + ne$$

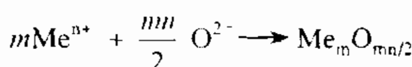
Me là kim loại bị oxy hoá.

- Ở bề mặt phân chia oxyt / không khí ($O_2$) xảy ra phản ứng khử oxy:



$$\frac{1}{2} O_2 \longrightarrow O_{h.p} \xrightarrow{+2e} O^{2-}$$

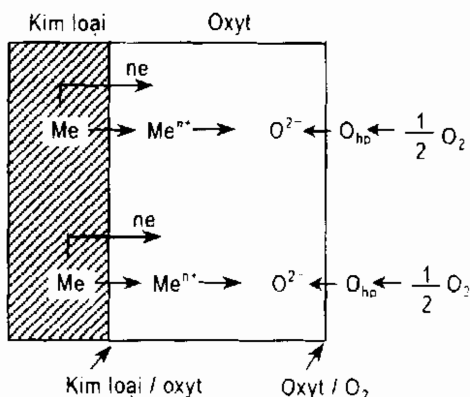
Phản ứng tổng:



$$mMe^{n+} + \frac{mn}{2} O^{2-} \longrightarrow Me_m O_{mn/2}$$

Trong quá trình ăn mòn khí khô, một màng rắn sản phẩm ăn mòn tạo thành trên bề mặt kim loại.

Người ta thấy rằng có sự ưu tiên khuếch tán của ion kim loại qua lớp oxyt so với khuếch tán ion $O^{2-}$ (hoặc $S^{2-}$, $Cl^-$ ...) vào trong lớp oxyt.




***Hình 7.7. Sơ đồ oxy hoá kim loại trong không khí ở nhiệt độ cao***

Hình 7.7 là sơ đồ oxy hoá kim loại trong không khí ở nhiệt độ cao.

## 7.4. MÀNG OXYT BẢO VỆ

### 7.4.1. Yêu cầu đối với màng bảo vệ

Màng bảo vệ phải có những tính chất sau:

- Phải xít chặt và bao phủ toàn bộ bề mặt kim loại.

- Bền với tác động của môi trường.

- Phải bám dính tốt với kim loại nền.

- Hệ số nở dài của oxyt phải gần với của kim loại nền, nếu không sẽ gây ứng suất lớn và lớp oxyt bị bong ra.

### 7.4.2. Tỷ số Pilling - Bedworth và khả năng bảo vệ của màng oxyt

Khả năng bảo vệ của màng oxyt phụ thuộc vào tỷ số giữa thể tích của lớp oxyt hình thành và thể tích kim loại. Tỷ số này gọi là tỷ số Pilling - Bedworth

$$\frac{V_{oxyt}}{V_{Me}} = \frac{\dfrac{M_{oxyt}}{n.\rho_{oxyt}}}{\dfrac{A_{Me}}{\rho_{Me}}}$$

$$\frac{V_{oxyt}}{V_{Me}} = \frac{M_{oxyt}.\rho_{Me}}{n.\rho_{oxyt}.A_{Me}} \qquad (7.7)$$

trong đó $M_{oxyt}$ - trọng lượng phân tử của oxyt;

$\rho_{oxyt}$, $\rho_{Me}$ - khối lượng riêng của oxyt và kim loại;

$A_{Me}$ - trọng lượng nguyên tử của kim loại;

$n$ - chỉ số của kim loại trong oxyt.

Khi $\frac{V_{oxyt}}{V_{Me}} > 1$, màng có tính bảo vệ. Đó là màng oxyt của các kim loại Cd, Al, Ti, Zn, Ni, Cu, Cr.

Khi $\frac{V_{oxyt}}{V_{Me}} < 1$, màng xốp không có tính bảo vệ. Đó là màng oxyt của các kim loại kiềm và kiềm thổ.

Tuy nhiên những màng oxyt có $\frac{V_{oxyt}}{V_{Me}} >> 1$ cũng bảo vệ kém vì ứng suất nội lớn.

Bảng 7.1 trình bày tính chất của một số oxyt kim loại .

***Bảng 7.1. Tính chất của một số oxyt kim loại***

| Oxyt | Tỷ số Pilling - Bedworth | Khả năng bảo vệ | Loại oxyt |
|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | 1,28 | Có | *n* |
| CaO | 0,64 | Không | *n* |
| CdO | 1,42 | Không | *n* |
| $Co_2O_3$ | 2,40 | Có | *p* |
| $Cu_2O$ | 1,67 | Có | *p* |
| $Cr_2O_3$ | 2,02 | Có | *p* |
| FeO | 1,78 | Có | *p* |
| MgO | 0,81 | Có | *n/p* |
| $MnO_2$ | 2,37 | Không rõ | *n* |
| $MoO_3$ | 3,27 | Không | *n* |
| NiO | 1,70 | Có | *p* |
| PbO | 1,28 | Không | *p* |
| $SiO_2$ | 2,15 | Có | *n* |
| $Ta_2O_5$ | 2,47 | Không | *n* |
| $Ti_2O_3$ | 1,76 | Không | *n/p* |
| $UO_2$ | 1,97 | Không | *p* |
| $WO_3$ | 1,87 | Không | *n* |
| ZnO | 1,58 | Không | *n* |
| $ZrO_2$ | 1,57 | Có | *n* |

## 7.5. CÁC QUY LUẬT TẠO THÀNH MÀNG OXYT

### 7.5.1. Quy luật parabol

Khi lớp oxyt sít chặt và bám tốt lên bề mặt kim loại thì tốc độ phát triển màng bị khống chế bởi khuếch tán ion. Giữa sự tăng trọng lượng trên đơn vị diện tích $W$ và thời gian có quan hệ parabol:

$$W^2 = k_1 t + k_2 \qquad (7.8)$$

$k_1$ , $k_2$ - những hằng số không phụ thuộc thời gian.

Các kim loại Fe, Cu, Co, Ni bị oxy hoá theo quy luật này.

### 7.5.2. Quy luật bậc nhất

Khi lớp oxyt xốp hoặc bị nứt nẻ thì giữa sự tăng trọng lượng màng trên đơn vị diện tích và thời gian có quan hệ bậc nhất:

$$W = k_3 t \qquad (7.9)$$

$k_3$ - hằng số.

Dưới điều kiện này oxy liên tục tới oxy hoá bề mặt kim loại vì màng xốp và nứt nẻ không có tác dụng ngăn cản.

Na, K bị oxy hoá theo quy luật này và tỷ số Pilling - Bedworth nhỏ hơn 1. Tantal và niobi bị oxy hoá theo quy luật bậc nhất với tỷ số $\frac{V_{oxyt}}{V_{Me}}$ khoảng 2,5.

### 7.5.3. Quy luật logarit

Với lớp oxyt rất mỏng (khoảng 1000 Å), tạo thành ở nhiệt độ tương đối thấp thì giữa *W* và thời gian có quan hệ logarit:

$$W = k_4 \log(k_5 t + k_6) \qquad (7.9)$$

$k_4$, $k_5$, $k_5$ - các hằng số.

Al, Cu, Fe và một vài kim loại khác bị oxy hoá theo quy luật này ở nhiệt độ thường hoặc cao hơn một chút.

### 7.5.4. Quy luật lập phương và các quy luật khác

Ở điều kiện đặc biệt một vài kim loại bị oxy hoá theo quy luật lập phương:

$$W^3 = k_c t + C \qquad (7.8)$$

$k_c$, $C$ - các hằng số.

Người ta còn thấy số mũ của *W* có thể nhỏ hơn 3 (ví dụ, 2,5) hoặc lớn hơn (ví dụ, 3, 4...).

## 7.6. ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ TẠO THÀNH HỢP KIM TỚI SỰ OXY HOÁ KIM LOẠI

Các hình từ 7.1. đến 7.6 cho thấy nồng độ khuyết tật ion (khuyết anion và thừa điện tử, hoặc khuyết ion kim loại và lỗ hổng điện tử) có thể bị ảnh hưởng khi có các ion lạ trong mạng tinh thể (hiệu ứng pha tạp).

Dựa trên tính trung hoà về điện trong hợp chất, Hauffe và Wagner đề xuất quy luật sau:

1. Với oxyt loại *n* (thừa kim loại, ví dụ, $ZrO_2$, ZnO)

- Thêm cation hoá trị thấp vào trong mạng sẽ làm tăng nồng độ cation xen kẽ hoặc khuyết anion và giảm nồng độ điện tử tự do. Do đó tốc độ oxy hoá, bị khống chế bởi khuếch tán, sẽ tăng lên.

- Thế các cation có hoá trị cao sẽ làm giảm nồng độ của cation xen kẽ hoặc khuyết anion và tăng nồng độ của điện tử dư. Tốc độ oxy hoá, bị khống chế bởi khuếch tán sẽ giảm xuống.

2. Với oxyt kim loại *p* (thiếu kim loại, ví dụ, NiO, CoO)

a) Thêm cation hoá trị thấp sẽ làm giảm nồng độ của khuyết cation hay anion xen kẽ và tăng số lỗ hổng electron. Tốc độ oxy hoá, khống chế bởi khuếch tán, sẽ giảm.

b) Thêm cation hoá trị cao sẽ làm tăng nồng độ của khuyết cation hoặc anion xen kẽ và giảm nồng độ lỗ hổng electron (electron holes). Tốc độ oxy hoá, bị khống chế bởi khuếch tán, sẽ giảm xuống.

Bảng 7.2 cho thấy ảnh hưởng của pha tạp đến sự oxy hoá kim loại. Các ion lạ ($Al^{3+}$, $Li^+$) được thế vào bán dẫn *n* ZnO. $Li^+$ sẽ tăng tốc độ oxy hoá kẽm.

***Bảng 7.2. Sự oxy hoá của kẽm và hợp kim ở 390°C, $P_{O_2}$ = 1 atm***

| Vật liệu | Hằng số tốc độ trong quy luật parabol $k_1$, $g^2/cm^4.h$ |
|---|---|
| Zn | $8.10^{-10}$ |
| Zn + 1% nguyên tử phần Al | $1.10^{-11}$ |
| Zn + 0,4% nguyên tử phần Li | $2.10^{-7}$ |

Ảnh hưởng của ion lạ đến cấu trúc khuyết tật của bán dẫn *p* được trình bày trên các hình 7.5, 7.6. Ta thấy ảnh hưởng của $Li^+$ ngược với trong bán dẫn loại *n* ZnO.

Kim loại Li vốn không có độ bền oxy hoá lại tăng độ bền oxy hoá của Ni (bảng 7.3). Trái lại thêm Cr lại giảm mạnh độ bền oxy hoá của Ni (bảng 7.4).

*Bảng 7.3. Ảnh hưởng của hơi liti oxyt đến sự oxy hoá của Ni ở 1000°C trong oxy*

| Khí | Hằng số tốc độ trong quy luật parabol $k_1$, $g^2/cm^4.h$ |
|---|---|
| $O_2$ | $2,5.10^{-10}$ |
| $O_2 + Li_2O$ | $5,8.10^{-11}$ |

*Bảng 7.4. Sự oxy hoá của Ni và hợp kim*

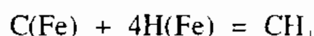
| Phần trăm trọng lượng Cr | Hằng số tốc độ trong quy luật parabol $k_1$, $g^2/cm^4.s$ |
|---|---|
| 0 | $3,8.10^{-10}$ |
| 0,3 | $15.10^{-10}$ |
| 1,0 | $28.10^{-10}$ |
| 3,0 | $36.10^{-10}$ |
| 10,0 | $5,0.10^{-10}$ |

## 7.7. PHẢN ỨNG CỦA KIM LOẠI VỚI CÁC KHÍ KHÁC Ở NHIỆT ĐỘ CAO

### 7.7.1. Phản ứng khử cacbua

#### *7.7.1.1. Tác dụng của hydro*

Nếu thép tiếp xúc với hydro ở nhiệt độ cao



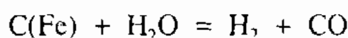
$$C(Fe) + 4H(Fe) = CH_4$$

Cacbua (cacbit) hay cacbon hoà tan (ký hiệu là C(Fe) phản ứng với hydro tạo thành metan.

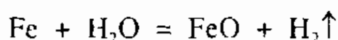
Vì hydro khuếch tán sâu vào trong kim loại, nên khi sinh ra $CH_4$ có thể gây nứt.

Thêm Mo, Cr sẽ tăng độ bền với nứt vì chúng tạo thành cacbua bền hơn về phương diện nhiệt động so với sắt.

Nếu trong khí hydro còn có hơi nước thì sẽ xảy ra phản ứng:



$$C(Fe) + H_2O = H_2 + CO$$



$$Fe + H_2O = FeO + H_2\uparrow$$

Tóm lại hơi hydro - hơi nước vừa khử cacbua vừa oxy hoá.

### *7.1.1.2. Tác dụng của hỗn hợp CO + $CO_2$*

Thường gặp hỗn hợp này khi chưng cất dầu mỏ và đốt nhiên liệu. Chúng khử cacbua theo phản ứng:



$$C(Fe) + CO_2 = 2CO$$

và oxy hoá sắt:



$$Fe + CO_2 \rightarrow FeO + CO$$

### 7.7.2. Tác dụng của sunfua

Màng sunfua có tính bảo vệ kém hơn màng oxyt tương ứng vì màng sunfua xốp hơn.

Oxy và sunfua cạnh tranh phản ứng với các nguyên tố trong hợp kim. Oxy là chất oxy hoá mạnh hơn và các màng oxyt bảo vệ của Al, Cr được ưu tiên tạo thành. Tuy nhiên trong sản phẩm khí của quá trình đốt nhiên liệu, hàm lượng oxy bị giảm đi rất nhiều nên các sản phẩm cháy sunfua như $SO_2$, $H_2S$ dễ dàng phản ứng với hợp kim, đặc biệt tại những nơi màng oxyt bị phá huỷ.

Trong một số điều kiện xác định sự tạo thành sunfua tại bề mặt phân chia kim loại - oxyt có thể làm tăng sự oxy hoá vì đã vượt qua màng oxyt bảo vệ.

Hợp kim chứa trên 20% Ni có thể phản ứng với sunfua trong môi trường thiếu oxy tạo thành ơtecti Ni - $Ni_3S_2$ có nhiệt độ nóng chảy thấp và hoà tan trực tiếp Ni. Coban không có ơtecti nhiệt độ thấp như vậy nên hợp kim coban có thể dùng được trong điều kiện khắc nghiệt hơn.

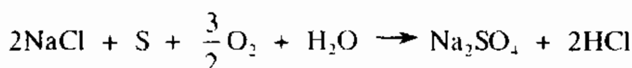
Các hợp kim Ni và sắt chứa Cr, đặc biệt là chứa Al bị oxy hoá tạo thành màng oxyt nhôm oxyt bảo vệ nên bền với tác dụng của sunfua.

## 7.8. ĂN MÒN NÓNG (HOT CORROSION) DƯỚI TÁC DỤNG CỦA MUỐI HOẶC KIM LOẠI CHẢY LỎNG

Ăn mòn nóng gây ra bởi tác dụng của muối hoặc kim loại nóng chảy lên kim loại hoặc hợp kim. Quá trình thường xảy ra trong các tuôcbin khí có nhiệt độ cao.

Cơ chế ăn mòn nóng rất phức tạp và chưa được nghiên cứu kỹ. Ta xét một vài ví dụ:

Trong môi trường biển NaCl đi vào thiết bị từ không khí hoặc nhiên liệu. Ở bộ phận nóng nhất của thiết bị, NaCl phản ứng với lưu huỳnh và các chất khác tạo thành natri sunfat:



$$2NaCl + S + \frac{3}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

$Na_2SO_4$ và NaCl tác dụng với nhau tạo thành xỉ chảy lỏng (≈ 620°C) trên bề mặt các chi tiết máy. Xỉ lỏng ở 620°C làm chảy lớp oxyt của Cr và Al bảo vệ bề mặt và thiết bị trần bị xâm thực. Crom tạo thành sunfua ở sâu bên trong. Hợp kim sẽ bị nghèo crom và kim loại sẽ bị oxy hoá thành oxyt hỗn hợp niken - crom dạng Spinel ($NiCr_2O_4$) kém bền hơn crom oxyt. Hiện nay đang có nhiều công trình nghiên cứu làm giảm ăn mòn nóng. Ví dụ như nâng cao chất lượng hỗn hợp khí nhiên liệu + không khí, giảm lượng sunfua trong nhiên liệu, lọc NaCl để giảm sự tạo thành xỉ nóng chảy hoặc cho thêm các cấu tử hợp kim như Co, Cr, Al, Y (itri) hoặc thay Y bằng zirconi (Zr).

*Chương 8*

# CÁC PHƯƠNG PHÁP THỬ NGHIỆM VÀ NGHIÊN CỨU VỀ ĂN MÒN

## 8.1. PHÂN LOẠI VÀ MỤC ĐÍCH

### 8.1.1. Phân loại

Có ba nhóm phương pháp nghiên cứu:

***a) Phương pháp phòng thí nghiệm***

Trong phương pháp này ta sử dụng các mẫu, thể tích dung dịch nhỏ và mô phỏng các điều kiện thực tiễn. Các thử nghiệm trong phòng thí nghiệm có tác dụng kiểm tra xem vật liệu nào đáng được nghiên cứu tiếp. Đôi khi cũng xây dựng công xưởng dựa trên kết quả thử nghiệm trong phòng thí nghiệm, tuy nhiên cũng có thể xảy ra tai biến khôn lường.

***b) Phương pháp hiện trường***

Các mẫu được thử nghiệm tại hiện trường: khí quyển, đất, biển... Đặc điểm của phương pháp hiện trường là thời gian thử nghiệm kéo dài.

***c) Phương pháp tự nhiên***

Phương pháp này dùng các chi tiết thực để nghiên cứu trong điều kiện tự nhiên kể cả trong thời gian vận hành vào bảo quản. Thử nghiệm này dựa trên các kết quả thử nghiệm trong phòng thí nghiệm và hiện trường. Thời gian thử nghiệm của phương pháp này thường kéo dài.

### 8.1.2. Mục đích

Các phương pháp thử nghiệm có nhiệm vụ:

a) Đánh giá và chọn lựa vật liệu thích hợp với từng môi trường.

b) Chọn được phương pháp bảo vệ tốt nhất.

c) Dự báo thời gian sử dụng và bảo quản của vật liệu.

d) Nghiên cứu cơ chế của quá trình ăn mòn vật liệu.

## 8.2. PHƯƠNG PHÁP PHÒNG THÍ NGHIỆM

Trong chương 8 này ta chủ yếu xem xét các phương pháp thử nghiệm trong

phòng thí nghiệm. Để cho kết quả thử nghiệm trong phòng thí nghiệm gần với thực tế, Rosenfeld I. L. khuyên những điều sau:

a) Tiến hành thử nghiệm trong các điều kiện sao cho quá trình ăn mòn xảy ra theo cùng cơ chế với điều kiện làm việc thực của nó. Ví dụ, nếu muốn chọn kim loại làm việc trong khí quyển với quá trình catôt là khử oxy mà trong phòng thí nghiệm lại thử nghiệm trong môi trường axit với quá trình catôt là khử $H^+$ thì sẽ không thu được kết quả đúng đắn.

b) Thành phần và tính chất của môi trường ăn mòn phải phù hợp với yêu cầu vận hành. Ví dụ, muốn mô phỏng khí quyển biển thì trong môi trường phải có các hạt muối rắn, môi trường khí quyển công nghiệp phải có $SO_2$.

c) Cần chú ý điều kiện làm việc của mẫu trong vận hành. Ví dụ, để mô phỏng ăn mòn trong khí quyển phải chọn phương pháp ngưng tụ ẩm chu kỳ trên bề mặt kim loại.

d) Cần chú ý đến bản chất của kim loại. Ví dụ, ngưng tụ gián đoạn sẽ làm tăng ăn mòn và thép, nhưng không làm tăng ăn mòn Ni.

Thấm ướt gián đoạn làm tăng ăn mòn thép và hợp kim nhôm, nhưng không có tác dụng với Al, Cd nguyên chất.

e) Cần phải chọn đúng chỉ tiêu đánh giá ăn mòn. Ví dụ, với thép, đồng, kẽm có thể đánh giá qua tổn thất trọng lượng $P_{tl}$, nhưng Al và hợp kim của nó, thép không gỉ là những kim loại và hợp kim có khuynh hướng bị ăn mòn điểm (pitting corrosion) hoặc tinh giới thì không dùng được vì với chúng thì tổn thất trọng lượng tuy rất bé nhưng độ bền cơ lại giảm rất mạnh.

f) Cần chú ý đến các nhân tố khống chế ăn mòn. Muốn tăng nhanh quá trình ăn mòn (trong thử nghiệm gia tốc) phải tác động đúng đắn đến các nhân tố khống chế quá trình ăn mòn. Ví dụ, trong môi trường trung tính quá trình ăn mòn bị khống chế bởi sự khuếch tán oxy đến bề mặt kim loại thì phải khuấy trộn dung dịch để giảm chiều dày lớp khuếch tán.

g) Tăng nhanh quá trình chủ yếu trong thời gian thử nghiệm. Ví dụ, khi mô phỏng sự ăn mòn trong khí quyển thì cần tăng số chu kỳ thấm ướt để bề mặt luôn đổi mới, không nên nhúng thẳng kim loại vào dung dịch.

h) Tăng nhanh quá trình bằng các cấu tử xâm thực. Ví dụ, khi ăn mòn với quá trình catôt là khử oxy thì cho thêm 0,1% $H_2O_2$ để nó cùng tham gia quá trình khử ở catôt.

i) Tăng nhiệt độ để tăng nhanh quá trình ăn mòn. Điều này thực hiện được khi quá trình catôt là khử $H^+$, nhưng không thực hiện được khi quá trình catôt là khử oxy vì khi nhiệt độ tăng (> 60°C) độ hoà tan của oxy giảm.

### 8.2.1. Phương pháp trọng lượng

Tổn thất trọng lượng và độ thâm nhập có thể tính theo các công thức (1.1) và (1.2).

Tuy nhiên để có kết quả chính xác chúng ta phải chuẩn bị bề mặt và chọn các điều kiện thí nghiệm hợp lý.

#### *8.2.1.1. Chuẩn bị bề mặt*

Trước tiên bề mặt mẫu thử nghiệm phải được làm sạch gỉ và đánh bóng bằng giấy ráp mịn (số 120), sau đó tẩy dầu mỡ hoá học. Sau khi đo kích thước, mẫu được tẩy bằng dung môi axeton, sấy khô và cân với độ chính xác 0,1 mg (với mẫu nhỏ). Mẫu phải được đưa đi thử nghiệm ngay.

#### *8.2.1.2. Kỹ thuật thử nghiệm*

Treo mẫu phải đạt các yêu cầu sau:

a) Môi trường xâm thực phải tiếp xúc dễ dàng tới mẫu.

b) Mẫu phải được cách điện với các kim loại khác để tránh hiệu ứng galvanic.

c) Mẫu phải được sắp xếp sao cho được nhúng hoàn toàn, hoặc nhúng một phần hay tiếp xúc với pha hơi theo đúng yêu cầu nghiên cứu.

d) Nếu là thử nghiệm tự nhiên thì phải tiếp cận được các chi tiết khi cần thiết.

#### *8.2.1.3. Thời gian thử nghiệm*

Chọn đúng thời gian và số chu kỳ thử nghiệm là một việc quan trọng. Ít nhất phải thử nghiệm hai chu kỳ vì nó cho biết sự thay đổi tốc độ ăn mòn theo thời gian. Tốc độ ăn mòn có thể tăng lên, giảm đi hoặc không đổi theo thời gian. Thường thì tốc độ ăn mòn lúc đầu cao sau đó giảm dần. Trong phòng thí nghiệm thường chọn 5 chu kỳ, mỗi chu kỳ là 48 h và dung dịch đều thay mới.

Công thức sau cho phép tính sơ bộ thời gian thử nghiệm:

$$\text{Thời gian thử nghiệm (h)} = \frac{50{,}8}{\text{Độ thâm nhập } P_{t,n} \text{ (mm/năm)}} \qquad (8.1)$$

Ví dụ khi độ thâm nhập $P_{t.n}$ = 0,254 mm/năm thì thời gian thử nghiệm là 200 h.

### 8.2.1.4. Các thử nghiệm về "khoảng thời gian sắp đặt"

Ta có thể xác định được sự thay đổi độ xâm thực của môi trường, tốc độ ăn mòn vật liệu theo thời gian nhờ chương trình thử nghiệm "khoảng thời gian sắp đặt".

Ta làm bốn thí nghiệm, trong đó ba thí nghiệm được nhúng đồng thời vào cùng một môi trường ăn mòn.

Mẫu thí nghiệm số 1 được lấy ra sau thời gian "đơn vị" ($A_1$). (Ví dụ, sau 1, 2... ngày).

Mẫu thí nghiệm số 2 được lấy ra sau thời gian $t$ ($A_t$).

Mẫu 3 được lấy ra sau thời gian $t + 1$ ($A_{t+1}$).

Mẫu 4 thay cho mẫu 2 (sau khi lấy mẫu 2 ra) ở thời điểm $t$ và lấy ra cùng mẫu 3 tại thời điểm $t + 1$. Như vậy mẫu 4 cũng được thử nghiệm trong thời gian đơn vị.

Các ký hiệu $A_1$, $A_t$, $A_{t+1}$ là tổn thất trọng lượng hoặc tốc độ ăn mòn của các mẫu 1, 2, 3.

$A_2$ là hiệu số tốc độ ăn mòn của thí nghiệm số 2 và 3.

$B$ là tốc độ ăn mòn của mẫu 4.

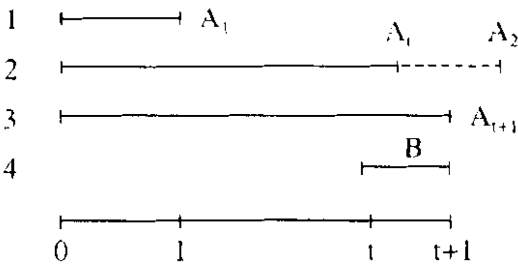
Qui trình thử nghiệm và phân tích kết quả được trình bày trong bảng 8.1, 8.2.

Khi $B = A_1$ thì độ xâm thực của môi trường không thay đổi trong thời gian $t$. Khi $B < A_1$ độ xâm thực giảm, còn khi $B > A_1$ thì độ xâm thực tăng.

Khi $A_2 = B$ thì tốc độ ăn mòn của hợp kim không thay đổi.

Khi $A_2 < B$ tốc độ ăn mòn giảm còn khi $A_2 > B$ thì tốc độ ăn mòn tăng.

***Bảng 8.1. Thử nghiệm thời gian sắp xếp***



*Bảng 8.2. Phân tích kết quả*

| Tiêu chuẩn | Độ xâm thực môi trường | Tiêu chuẩn | Tốc độ ăn mòn |
|---|---|---|---|
| $B = A_1$ | Không đổi | $A_2 = B$ | Không đổi |
| $B < A_1$ | Giảm | $A_2 < B$ | Giảm |
| $B > A_1$ | Tăng | $A_2 > B$ | Tăng |

### 8.2.1.5. Làm sạch mẫu sau thử nghiệm

Là giai đoạn quan trọng nhất trong thử nghiệm ăn mòn. Trước khi làm sạch phải quan sát mẫu để phát hiện nguyên nhân hoặc cơ chế ăn mòn, ví dụ, những lớp phủ có thể gây ăn mòn điểm.

Thường căn cứ vào tổn thất trọng lượng để tính tốc độ ăn mòn. Sản phẩm ăn mòn có thể bị mất ngay hoặc dễ lấy đi, bám chắc bảo vệ hoặc không bảo vệ.

Qui trình làm sạch mẫu sau thử nghiệm có thể là xối dòng nước, dùng chổi caosu, chổi lông chải mạnh.

Nếu một lượng lớn sản phẩm ăn mòn bám chắc trên mẫu thì phải dùng các biện pháp mạnh hơn, nhưng cũng có nguy cơ loại bỏ cả kim loại chưa bị ăn mòn.

Các phương pháp làm sạch bề mặt kim loại sau thử nghiệm có thể chia thành:

a) Biện pháp cơ học gồm cào, chải, phun cát...

b) Làm sạch điện hoá bằng dòng ngoài, mẫu là catôt trong dung dịch và chế độ sau:

$H_2SO_4$ 5% trọng lượng

Anôt graphit

Catôt: mẫu thử

Mật độ dòng điện catôt $D_c$ = 20 A/dm$^2$

Chất ức chế hữu cơ (ví dụ, Rhodine 2 ml/l)

Nhiệt độ: ~74°C

Thời gian: 3 phút

Sau khi làm sạch rửa bằng kiềm và chải bằng chổi caosu.

Tổn thất trọng lượng của mẫu trống khi làm sạch điện hoá bề mặt được trình bày trong bảng 8.3.

*Bảng 8.3. Tổn thất trọng lượng mẫu trống khi làm sạch điện hoá*

| Vật liệu | Tổn thất trọng lượng mg/cm$^2$ | Vật liệu | Tổn thất trọng lượng mg/cm$^2$ |
|---|---|---|---|
| Al2S<br>Đồng thau hải quân | 0,0155<br>0,002 | Thép không gỉ 18-8<br>Chì tinh khiết | 0,00<br>0,060 |
| Đồng thau đỏ<br>Đồng thau vàng<br>Đồng thanh 5% Sn | 0,00<br>0,004<br>0,00 | Ni<br>Sn<br>Zn | 0,0214<br>0,00214<br>Rất lớn |
| Đồng<br>Monel<br>Thép | 0,002<br>0<br>0,0079 | | |

c) Làm sạch hoá học bằng hoá chất hoặc dung môi được trình bày trong bảng 8.4.

*Bảng 8.4. Dung dịch và chế độ làm sạch mẫu sau thử nghiệm*

| Vật liệu | Hoá chất | Thời gian | Nhiệt độ | Chú thích |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Al và hợp kim | $HNO_3$ 70% hay<br>$CrO_3$ 2%, $H_3PO_4$ 5% | 2 ÷ 3 phút<br>10 phút | Phòng<br>79 ÷ 85°C | Chải tiếp<br>Dùng khi màng oxyt chịu $HNO_3$, tiếp tục làm sạch bằng $HNO_3$ 70% |
| Đồng và hợp kim | 15 ÷ 20% HCl hay<br>5 ÷ 10% $H_2SO_4$ | 2 ÷ 3 phút<br>2 ÷ 3 phút | Phòng<br>Phòng | Chải nhẹ<br>Chải nhẹ |
| Chì và hợp kim | $CH_3COOH$ 1% hay<br>$NH_4CH_3COO$ 5% hoặc<br>NaOH 80g manitol 50 g/l hydrazin sunfat 0,62g/l | 10 phút<br>5 phút<br>30 phút hay đến khi sạch | Sôi<br>Nóng<br>Sôi | Chải nhẹ, loại PbO<br>Chải nhẹ, loại PbO hoặc $PbSO_4$<br>Chải nhẹ |
| Sắt và thép | NaOH 20% bột kẽm 200 g/l hay<br>HCl đặc 50 g/l $SnCl_2$ + 20 g/l $SbCl_3$ | 3 phút<br>Đến sạch | Sôi<br>Lạnh | |

*Tiếp bảng 8.4*

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Mg và hợp kim | 15% $CrO_3$ $AgCrO_4$ 1% | 15 phút | Sôi | |
| Ni và hợp kim | HCl 15 ÷ 20% hay<br>$H_2SO_4$ 10% | Đến sạch<br>Đến sạch | Phòng<br>Phòng | |
| Thép không gỉ | $HNO_3$ 10% | Đến sạch | 60°C | Tránh nhiễm $Cl^-$ |
| Thiếc và hợp kim | $Na_3PO_4$ 15% | 10 phút | Sôi | Chải nhẹ |
| Kẽm | $NH_4Cl$ 10% tiếp theo trong<br>$CrO_3$ 5%, $AgNO_3$ 1% hay<br>$NH_4CH_3COO$ bão hoà hay<br>NaCN 100 g/l | 5 phút<br>20 s<br>Đến sạch<br>15 phút | Phòng<br>Sôi<br>Phòng<br>Phòng | Chải nhẹ<br><br>Chải nhẹ |

### 8.2.2. Chuẩn bị điện cực nghiên cứu trong các thí nghiệm điện hoá

Trạng thái ban đầu của bề mặt điện cực ảnh hưởng đến tính chất điện hoá và ăn mòn không kém thành phần kim loại, dung dịch và các thông số khác.

Mặt khác đôi khi ta phải chọn một bề mặt tiêu chuẩn để nghiên cứu vai trò của các thông số khác như thành phần, cấu trúc kim loại, nhiệt độ, phụ gia.. Khi chuẩn bị bề mặt ta dùng các phương pháp sau:

#### *8.2.2.1. Mài và làm sạch bề mặt điện cực để có bề mặt điện cực bằng phẳng, đồng nhất*

Trong quá trình mài và làm sạch, bề mặt điện cực cũng bị biến dạng sâu tới 10 ÷ 50 μm và bị oxy hoá sâu tới 0,02 μm.

#### *8.2.2.2. Tẩy dầu mỡ*

Thường dùng các dung môi hữu cơ như rượu etylic, metylic, axeton, tricloretylen...

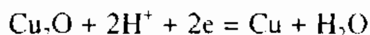
Sau khi tẩy dầu mỡ trên bề mặt điện cực có thể còn sót một màng hấp phụ dung môi nên phải tráng bằng dung môi đã dùng pha chế dung dịch nghiên cứu hoặc đôi khi bằng dung dịch nghiên cứu.

### *8.2.2.3. Các phương pháp loại trừ lớp oxyt hình thành trong khí quyển*

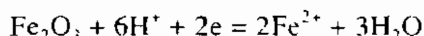
Các lớp oxyt có thể ảnh hưởng tới tính chất điện hoá và ăn mòn kim loại, thậm chí còn thay đổi cả cơ chế phản ứng điện hoá nữa. Ví dụ trong dung dịch $H_2SO_4$ 1 M, bậc của phản ứng oxy hoá Ni ($Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e$) bằng −1,65 đối với $H^+$ trong trường hợp Ni được chuẩn bị bề mặt theo các bước trên. Còn khi đã loại oxyt bề mặt bằng phân cực catôt trong 1 h ở điện thế âm hơn điện thế ăn mòn 0,1 V thì bậc của $H^+$ là −1,36.

*a) Khử oxyt ở catôt*

Màng oxyt bị loại trừ do phản ứng catôt:

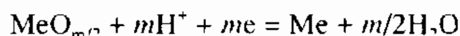


$$Cu_2O + 2H^+ + 2e = Cu + H_2O$$



$$Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e = 2Fe^{2+} + 3H_2O$$

Tuy nhiên với các kim loại (Zr, Al) có điện thế điện cực cân bằng của phản ứng:



$$MeO_{m/2} + mH^+ + me = Me + m/2H_2O$$

rất âm thì phản ứng khử màng oxyt kể trên không xảy ra trong dung dịch nước.

Quá trình khử oxyt bằng phân cực catôt thường thực hiện ở điện thế âm hơn điện thế ăn mòn (khoảng 100 ÷ 200 mV), thời gian phân cực catôt cũng phải ngắn nhất để khỏi ảnh hưởng đến tính chất của điện cực như bị thấm hydro dẫn tới ăn mòn nứt. Trên đường cong phân cực anôt của thép không gỉ đã loại oxyt bằng phân cực catôt ta phát hiện pic của oxy hoá hydro hấp phụ.

*b) Nung trong khí hydro*

Có thể khử lớp oxyt bằng nung điện cực trong khí hydro.

Ưu điểm của phương pháp này là:

a) Kim loại ít bị thấm hydro.

b) Khôi phục lại cấu trúc bình thường của lớp bề mặt bị biến dạng sau gia công cơ.

c) Trạng thái và thành phần bề mặt kim loại không bị biến đổi do hấp phụ các cấu tử của dung dịch khi có phân cực catôt.

Khuyết điểm của phương pháp là:

a) Thiết bị phức tạp.

b) Không dùng được khi nghiên cứu ảnh hưởng của biến dạng lạnh và xử lý nhiệt đến tính chất điện hoá và ăn mòn kim loại.

c) Có nguy cơ nổ.

#### 8.2.2.4. Đánh bóng điện hoá

Nhiệm vụ của đánh bóng điện hoá là lấy đi một lớp kim loại mỏng bị biến dạng khi gia công cơ học.

Dung dịch đánh bóng điện hoá vạn năng là hỗn hợp axit axetic loại anhydrit (đóng băng) và $HClO_4$ đậm đặc (70%).

Ưu điểm của chất điện giải này là tốc độ đánh bóng cao. Ví dụ trong dung dịch gồm 100 ml $CH_3COOH$ (đóng băng) + 2 ml $HClO_4$ 70% ở nhiệt độ 15 ÷ 17°C, mật độ dòng anôt $D_a$ = 0,4 ÷ 0,5 A/cm², bề mặt Fe bóng sau 10 s, tốc độ ăn mòn kim loại 7 ÷ 10 μm/phút.

Khuyết điểm chính của phương pháp đánh bóng điện hoá là để lại trên bề mặt kim loại một lớp oxyt mỏng. Ví dụ sau khi đánh bóng điện hoá Al, trên bề mặt có lớp oxyt đặc sít dày 0,1 μm.

#### 8.2.2.5. Luyện tập điện hoá điện cực

Đây là thao tác chuẩn bị bề mặt cuối cùng trước các đo lường điện hoá. Nội dung của phương pháp luyện tập là quét điện thế một vài chu kỳ theo chương trình đã định.

Ví dụ trước khi nghiên cứu hành vi anôt của sắt trong dung dịch axetat (pH = 6,72) người ta luyện tập ba chu kỳ ở khoảng điện thế từ –0,4 V đến 0,1 V (vùng hoạt động và chuyển tiếp trên đồ thị hình 2.28). Chỉ sau khi luyện tập như trên kết quả nghiên cứu mới lặp lại.

#### 8.2.2.6. Chuẩn hoá bề mặt điện cực bằng phương pháp thế tĩnh (potentiostatic)

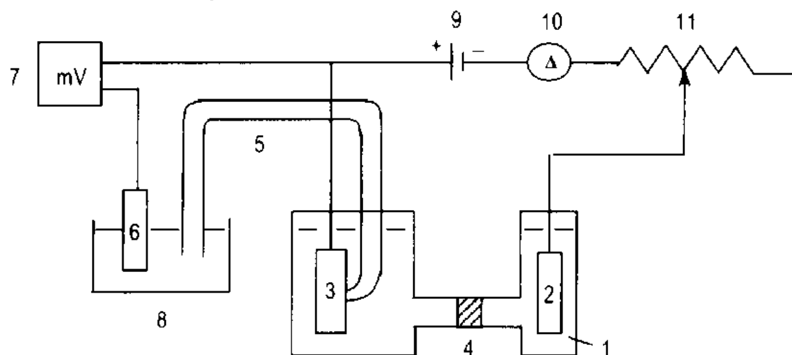
Trong nhiều trường hợp người ta chuẩn hoá trạng thái bề mặt điện cực bằng cách giữ điện cực trong dung dịch nghiên cứu ở một điện thế *E* nhất định trong một thời gian nhất định. Hai thông số *E*, *t* (khi các điều kiện khác như nhau) cho phép định trước cấu trúc lớp kép và các tính chất của màng hấp phụ hay màng pha trên bề mặt điện cực.

Người ta thường dùng phương pháp chuẩn hoá bề mặt thế tĩnh (potentiostatic) trong các đo lường tại vùng thụ động.

### 8.2.3. Đo đường cong phân cực theo phương pháp dòng tĩnh (galvanostatic)

Trong phương pháp này ta cho một dòng điện một chiều có cường độ *I* không đổi (mật độ dòng điện *i* không đổi) đi qua điện cực nghiên cứu và đo điện thế điện cực *E* tương ứng.

Sơ đồ được trình bày trên hình 8.1.




***Hình 8.1. Sơ đồ đo đường cong phân cực***

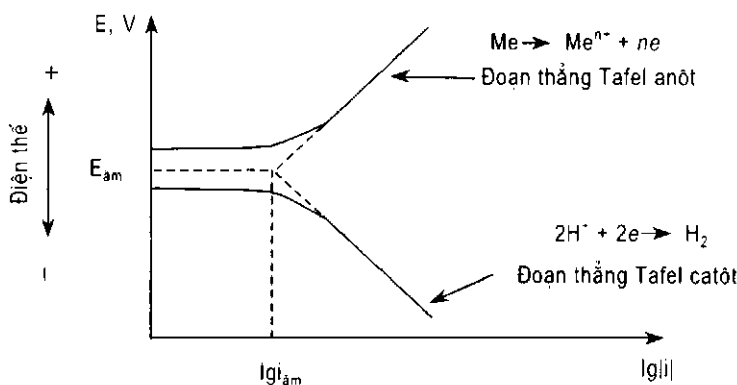
1- bình đo; 2- điện cực phụ; 3- điện cực nghiên cứu; 4- màng xốp; 5- cầu KCl bão hoà; 6- điện cực so sánh; 7- milivon kế có tổng trở đầu vào lớn hơn $10^7$ Ω; 8- bình trung gian chứa dung dịch bão hoà KCl; 9- acquy; 10- ampe kế; 11- biến trở

Cho nhiều giá trị mật độ dòng anôt $i_a$, đo các giá trị $E_a$, vẽ đường $E_a = f(\lg i_a)$.

Đổi cực, cho nhiều giá trị mật độ dòng catôt $i_c$, đo các giá trị $E_c$, vẽ đường $E_c = f(\lg|i_c|)$.

Các đường $E_a = f(\lg i_a)$, $E_c = f(\lg|i_c|)$ là các đường cong phân cực anôt và catôt đo theo phương pháp dòng tĩnh tức là dòng không đổi (hình 8.2).

Ngoại suy 2 đoạn thẳng Tafel của hai đường cong phân cực anôt và catôt đến gặp nhau ở điểm O. Từ O hai đường thẳng góc xuống trục tung và trục hoành ta sẽ được điện thế ăn mòn $E_{ăm}$ và logarit của mật độ dòng ăn mòn $\lg i_{ăm}$.



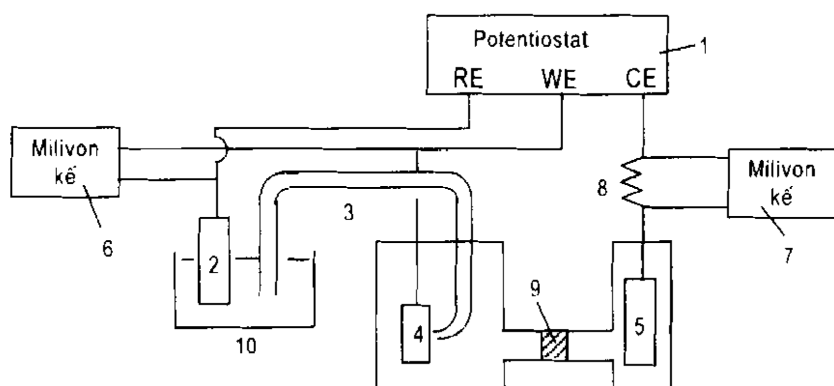

***Hình 8.2. Đường cong phân cực anôt và catôt đo theo phương pháp dòng tĩnh (galvanostatic)***

### 8.2.4. Đo đường cong phân cực theo phương pháp thế tĩnh (potentiostatic)

Điện thế trên điện cực làm việc *4* (điện cực nghiên cứu, hình 8.3) được một máy điện tử đặc biệt gọi potentiostat duy trì ở một giá trị không đổi so với điện cực so sánh. Cho áp lên điện cực làm việc các điện thế khác nhau và ghi lại dòng điện đáp ứng.

Hình 8.3 là sơ đồ đo đường cong phân cực bằng phương pháp thế tĩnh. Mật độ dòng điện $i$ đo được thông qua đo điện thế rơi trên milivon kế 7 và điện trở $R_8$ đã biết:

$$i = \frac{E \text{ (đo được trên 7)}}{\text{Diện tích điện cực làm việc } S \times R_8} \qquad (8.2)$$

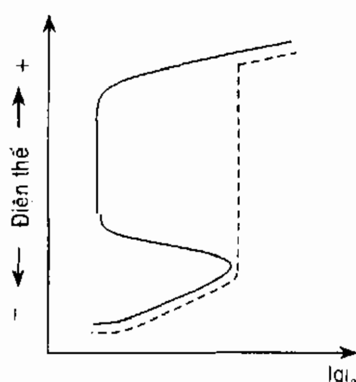



***Hình 8.3. Sơ đồ phương pháp đường cong phân cực theo phương pháp thế tĩnh:***

1- potentiostat; 2- điện cực so sánh; 3- cầu KCl bão hoà; 4- điện cực làm việc; 5- điện cực phụ; 6, 7- milivon kế có tổng trở đầu vào lớn hơn $10^7$ Ω; 8- điện trở mẫu đã biết giá trị; 9- sứ xốp để phân ly dung dịch; 10- bình trung gian chứa dung dịch KCl bão hoà; RE, WE, CE- các đầu nối điện cực so sánh, làm việc và đối với potentiostat

Vẽ đường cong phân cực $E = f(\lg|i|)$ rồi ngoại suy các đoạn thẳng Tafel như phương pháp dòng tĩnh ta được mật độ dòng ăn mòn $i_{ăm}$ và điện thế ăn mòn $E_{ăm}$.

Phương pháp thế tĩnh ngày nay được dùng nhiều vì nó xác định được sự thụ động trên dường cong phân cực anôt trong khi phương pháp dòng tĩnh bất lực (hình 8.4).



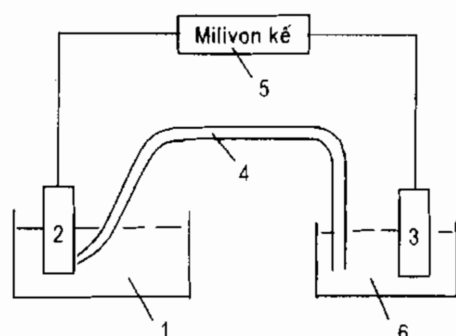

***Hình 8.4. Đường cong phân cực anôt:***

đường liền —— đo bằng phương pháp thế tĩnh;

đường đứt - - - đo bằng phương pháp dòng tĩnh.

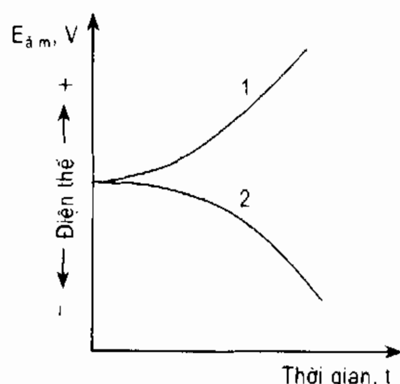
### 8.2.5. Đo điện thế ăn mòn theo thời gian

Phương pháp đo điện thế ăn mòn theo thời gian ($E_{ăm}$ = f($t$)) không cần dòng áp từ ngoài lên điện cực làm việc, cũng không cần potentiostat để duy trì điện thế điện cực làm việc. Điện thế ăn mòn được đo theo thời gian, sau đó vẽ đường $E_{ăm} = f(t)$. Sơ đồ đo được trình bày trên hình 8.5.




***Hình 8.5. Sơ đồ đo điện thế ăn mòn – thời gian ($E_{ăm} = f(t)$):***

1- bình đo chứa dung dịch nghiên cứu; 2- điện cực làm việc (nghiên cứu); 3- điện cực so sánh; 4- cầu chứa dung dịch KCl bão hoà; 5- milivon kế có tổng trở đầu vào lớn hơn $10^7$ Ω; 6- bình trung gian chứa dung dịch KCl bão hoà




***Hình 8.6. Biến thiên điện thế ăn mòn theo thời gian:***

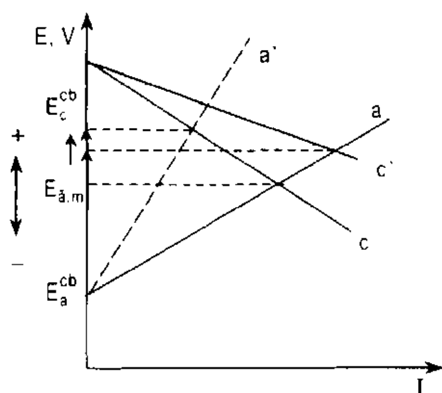
1- điện thế ăn mòn $E_{ăm}$ dịch chuyển về phía dương hơn; 2- điện thế ăn mòn $E_{ăm}$ dịch chuyển về phía âm hơn

Quan hệ giữa $E_{ăm}$ và thời gian được trình bày trên hình 8.6.

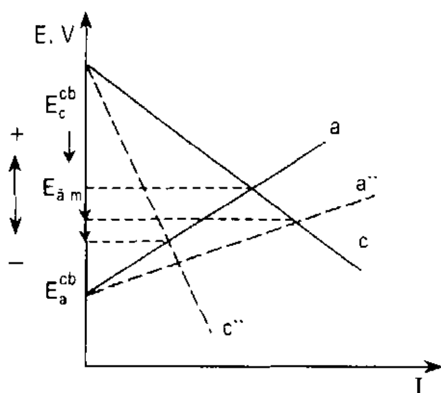
Ta thấy điện thế ăn mòn có thể dịch chuyển về phía dương hơn hoặc âm hơn.

Điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương hơn có thể do quá trình anôt bị kìm hãm (đường $E_a^{cb}a'$ trên hình 8.7) hoặc quá trình catôt trở nên dễ dàng hơn ($E_c^{cb}c'$ trên hình 8.7).

Còn điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía âm hơn có thể do quá trình anôt xảy ra dễ dàng hơn (đường $E_a^{cb}a''$ trên hình 8.8) hoặc quá trình catôt bị kìm hãm (đường $E_c^{cb}c''$ trên hình 8.8).




*Hình 8.7. Điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương hơn*



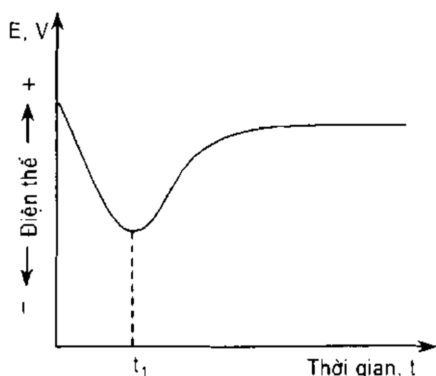

*Hình 8.8. Điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía âm hơn*

Đo tổn thất trọng lượng $P_{tt}$ có thể giúp ta xác định nguyên nhân của sự dịch chuyển điện thế ăn mòn về phía dương hơn. Nếu tổn thất trọng lượng $P_{tt}$ giảm khi tăng thời gian thử nghiệm thì quá trình anôt bị kìm hãm.

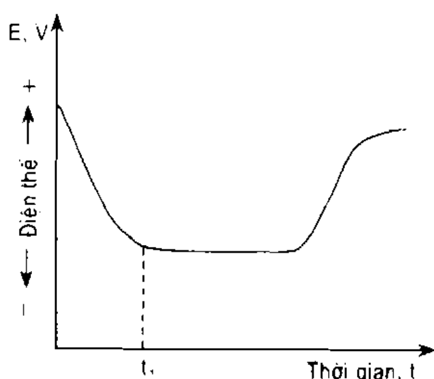
Những thí nghiệm tương tự cũng xác định được nguyên nhân của sự dịch chuyển điện thế về phía âm hơn.

Chúng ta cũng có thể xác định được khả năng khôi phục màng thụ động của kim loại bằng cách quan sát biến thiên điện thế điện cực sau khi ngừng chải sạch bề mặt của nó (thời điểm $t_1$ trên hình 8.9 và 8.10).

Như ta đã biết khi bề mặt được chải sạch màng thụ động thì điện thế sẽ dịch chuyển về phía âm hơn: kim loại bị hoạt hoá. Sau khi ngừng làm sạch, màng thụ động lại hình thành và điện thế lại dịch chuyển về giá trị cũ. Nếu thời gian cần thiết để điện thế trở về giá trị cũ ngắn thì kim loại được coi là có khả năng tái thụ động tốt.




*Hình 8.9. Màng thụ động khôi phục nhanh*




*Hình 8.10. Màng thụ động khôi phục chậm*

## 8.2.6. Phương pháp điện trở phân cực

### 8.2.6.1. Nguyên lý

Phương trình cơ bản của phương pháp này đã được biết từ lâu, nhưng phương pháp điện trở phân cực chỉ được áp dụng rộng rãi từ năm 1956 sau công trình của Stern - Geary.

Theo công thức (2.34c) thì điện trở phân cực $R_p$ tại điện thế lân cận điện thế ăn mòn trong trường hợp quá trình catôt là khử ion $H^+$ sẽ là:

$$R_p = \left[\frac{d(\Delta E_{\text{ăm}})}{di}\right]_{E_{\text{ăm}}} = \frac{a_H . b_{Me}}{2{,}3 i_{\text{ăm}} (a_H + b_{Me})} = \frac{B}{i_{\text{ăm}}}$$

trong đó
$$B = \frac{a_H . b_{Me}}{2.3\,(a_H + b_{Me})} \qquad (8.3)$$

$a_H$, $b_{Me}$ - độ dốc của đường cong phân cực catôt khử ion hydro $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ và của đường cong phân cực anôt khi kim loại bị ăn mòn (oxy hoá): $Me \rightarrow Me^{n+} + ne$.

Với các phản ứng catôt khác ta cũng có phương trình tương tự, nhưng phải thay $a_H$ bằng độ dốc của đường cong phân cực catôt của phản ứng mới.

Như vậy muốn tìm dòng ăn mòn $i_{\text{ăm}}$ ta phải biết độ dốc của các đường cong phân cực anôt, catôt và điện trở phân cực $R_p$ ở lân cận $E_{\text{ăm}}$.

Để xác định $R_p$ ta phải đo đường cong phân cực tại hai phía của điện thế ăn

mòn ($E_{ăm} \pm 10$ mV) sau đó tính độ dốc của đoạn đó tại $E_{ăm}$ (hình 8.11): $R_p = \text{tg}\alpha$.

Sau đó thế $R_p$ và các độ dốc của đường cong phân cực catôt, anôt vào phương trình (2.34c) sẽ tìm được $i_{ăm}$.

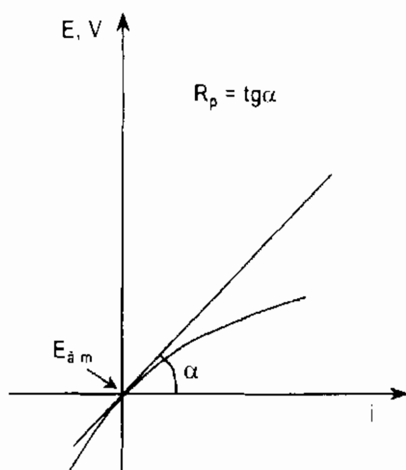
Độ chính xác của phương pháp điện trở phân cực phụ thuộc nhiều yếu tố:

a) Điện trở ôm của dung dịch điện giải:

Điện thế tổng cộng $R$ đo được là tổng điện trở phân cực $R_p$ và điện trở dung dịch điện giải $R_\Omega$:

$$R = R_p + R_\Omega \qquad (8.4)$$

Bình thường $R_p >> R_\Omega$ nên nó không ảnh hưởng gì đến kết quả.




***Hình 8.11. Sơ đồ xác định điện trở phân cực***

Nếu $R_\Omega$ lớn thì phải tăng độ dẫn điện của dung dịch hoặc loại trừ bằng cách khác.

b) Các hằng số Tafel (độ dốc đường cong phân cực anôt, catôt).

Theo Stern và Weisert thì $b_{Me}$ (hay còn gọi là $\beta_a$) thay đổi từ 0,06 đến 0,12 V, còn độ dốc của đường cong phân cực catôt $a_H$ (hay $\beta_c$) thay đổi từ 0,06 V đến $\infty$ (khi có khống chế khuếch tán chất oxy hoá).

Nếu ta thế các trường hợp giới hạn ví dụ $\beta_a = b_{Me} = 0{,}06$, $\beta_c = a_H = a_{OX} = 0{,}06$ và $\beta_a = 0{,}12$: $\beta_c = \infty$ vào công thức (2.34c) thì ta có giá trị của $B$ lần lượt bằng 0,0174 và 0,026. Như vậy sai số giữa hai trường hợp không quá hai lần. Vì thế đối với một hệ chưa biết ta có thể dùng công thức gần đúng sau:

$$i_{ăm} = \frac{0{,}026}{R_p} \qquad (8.5)$$

Tuy nhiên khi phản ứng điện cực phức tạp thì phương pháp điện trở phân cực không cho kết quả chính xác.

c) Đoạn đường cong phân cực không phải là đường thẳng trong khoảng ±10 mV lân cận điện thế ăn mòn $E_{ăm}$. Nếu ta đo đường cong phân cực bằng phương

pháp đo từng điểm thì đường cong phân cực thường gãy khúc, còn nếu đo tự động bằng quét thế thì độ dốc của đoạn thẳng phụ thuộc tốc độ quét.

d) Các phản ứng oxy hoá khử cạnh tranh. Các phản ứng oxy hoá khử khác xảy ra đồng thời với các phản ứng chính cũng làm sai lệch các kết quả đo lường mật độ dòng ăn mòn $i_{ăm}$ bằng phương pháp điện trở phân cực.

#### *8.2.6.2. Áp dụng*

Điện trở phân cực $R_p$ là thước đo khả năng chống ăn mòn của vật liệu.

Ví dụ với cốt thép trong bêtông thì khi $R_p$ < 50 kΩ.cm$^2$ bắt đầu bị ăn mòn, còn khi $R_p$ < 20 kΩ.cm$^2$ sẽ bị ăn mòn nghiêm trọng. Trong bêtông, thường $B$ = 0,026 V.

### 8.2.7. Phương pháp quét thế vòng

Trong phương pháp quét thế vòng (cyclic voltammetry), phân cực anôt được thực hiện ở một tốc độ quét nhất định.

Ta chú ý hai điểm của quét thế vòng:

a) Điện thế tại đó dòng anôt tăng đáng kể với thế áp đặt (điện thế đánh thủng - breakdown potential).

Nói chung điện thế này càng dương thì kim loại và hợp kim càng khó bị ăn mòn cục bộ.

b) Điện thế, tại đó vòng trễ kết thúc khi quét thế theo chiều ngược lại.

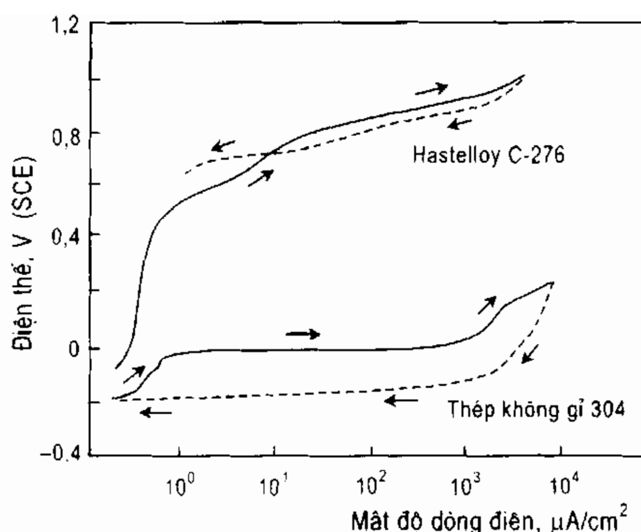
Người ta thấy rằng ăn mòn cục bộ chỉ phát triển tại điện thế dương hơn điện thế này.

Điện thế vòng trễ kết thúc càng dương thì ăn mòn cục bộ càng khó xảy ra. Điện thế này được gọi là *điện thế bảo vệ*.

Hình 8.12 trình bày đường quét thế vòng của hợp kim Hastelloy C.276 và thép không gỉ 304 trong dung dịch NaCl 3,5%. Thấy rằng Hastelloy C.276 bền với ăn mòn cục bộ hơn.

Nhược điểm quan trọng nhất của phương pháp quét thế vòng là các điện thế chọc thủng và bảo vệ phụ thuộc vào tốc độ quét thế.

Vấn đề này liên quan đến thời gian cảm ứng để tạo thành pitting, tốc độ tái thụ động hoặc sinh ra quá nhiều ptitting trước khi quét thế ngược lại.




***Hình 8.12. Đường cong quét thế vòng của Hastelloy C.276 và thép không gỉ 304***

### 8.2.8. Phổ tổng trở điện hoá

#### *8.2.8.1. Cơ sở lý thuyết*

Trong phương pháp này chúng ta nghiên cứu đáp ứng của điện cực ăn mòn khi áp đặt lên nó một điện thế xoay chiều biên độ nhỏ có tần số thay đổi trong phạm vi rộng.

Tổng trở $Z(\omega)$ của quá trình điện cực:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} \qquad (8.6)$$

$t$ - thời gian.

Điện thế xoay chiều: $E(t) = E_0 \sin \omega t$ (8.7)

$\omega$ - tần số góc. $\omega = 2\pi f$ (8.8)

$f$ - tần số, Hz.

Dòng điện xoay chiều: $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$ (8.9)

$\theta$ - góc lệch pha giữa $E(t)$ và $I(t)$.

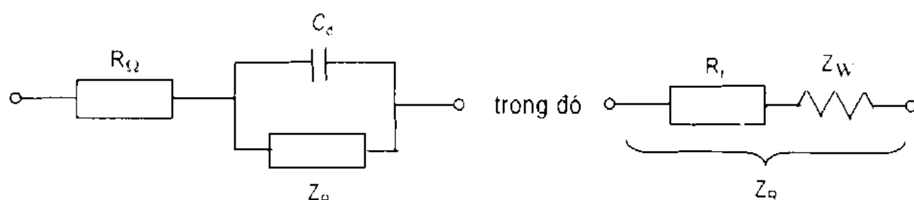
$$Z(\omega) = Z'(\omega) - j.Z''(\omega)$$

trong đó $Z'(\omega)$ - phần thực của tổng trở;

$Z''(\omega)$ - phần ảo của tổng trở;

$j^2 = -1$.

Nếu hệ thống bình điện hoá thoả mãn sơ đồ Randles thì tổng trở của nó tương đương như hình 8.13.




***Hình 8.13. Sơ đồ tương đương của bình điện hoá***

$R_\Omega$ - điện trở dung dịch; $C_d$ - điện dung lớp kép; $Z_R$ - tổng trở Randles;
$R_t$ - điện trở chuyển điện tích; $Z_W$ - tổng trở Warburg khi có khống chế khuếch tán

$$Z_{\text{bình điện hoá}} = R_\Omega + \frac{1}{j\omega C_d + \dfrac{1}{R_t + (1-j)\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}} \tag{8.10}$$

trong đó $Z_W = (1 - j)\sigma\omega^{-1/2}$;

$\sigma$ - hằng số Warburg.

$$Z'_R(\omega) = R_\Omega + \frac{R_t + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{\left(\sigma\omega^{\frac{1}{2}}C_d + 1\right)^2 + \omega^2 Cd^2\left[R_t + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\right]^2} \tag{8.11}$$

$$Z''_R(\omega) = \frac{\omega C_d \cdot \left[R_t + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\right]^2 + \sigma^2 C_d + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{\left(\sigma\omega^{\frac{1}{2}}C_d + 1\right)^2 + \omega^2 C_d^2\left[R_t + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\right]^2} \tag{8.12}$$

1. Khi $\omega \to 0$ thì:

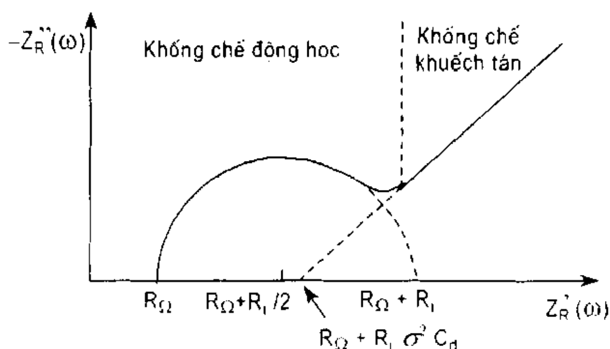
$$Z'_R(\omega) = R_\Omega + R_t + \sigma\,\omega^{-1/2} \tag{8.13}$$

$$Z''_R(\omega) = -\sigma\omega^{-1/2} - 2\sigma^2 C_d \tag{8.14}$$

Biểu diễn $Z'_R(\omega)$ theo $Z''_R(\omega)$ ta được:

$$Z'_R(\omega) = R_\Omega + R_t - Z''_R(\omega) - 2\sigma^2 C_d \tag{8.15}$$

Đây là phương trình đường thẳng và có thể ngoại suy đến cắt $Z'_R(\omega)$ tại $R_\Omega + R_t - 2\sigma^2 C_d$. Đường thẳng này ứng với khống chế khuếch tán và tổng trở Warburg với góc pha là 45° (hình 8.14).




*Hình 8.14. Phổ Nyquist*

2. Khi $\omega \to \infty$:

Ở tần số cao chỉ có khống chế động học $R_t >> Z_W$

$$Z_R'(\omega) = R_\Omega + \frac{R_t}{1 + \omega^2 C_d^{\,2} R_t^2} \tag{8.16}$$

$$Z_R''(\omega) = \frac{\omega C_d R_t^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_t^2} \tag{8.17}$$

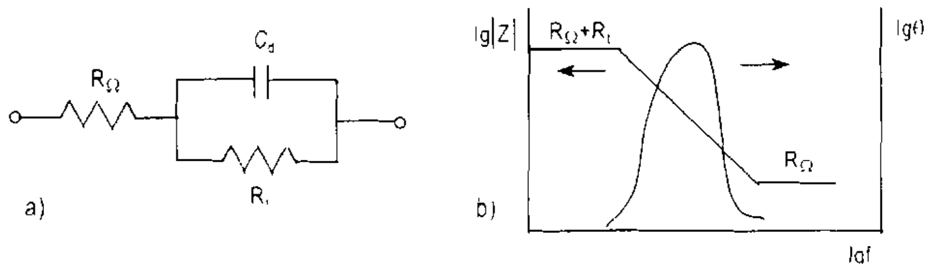
Cuối cùng ta có:

$$\left(Z' - R_\Omega - \frac{R_t}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_t}{2}\right)^2 \tag{8.18}$$

(ta bỏ các chỉ số $R$, $\omega$ cho gọn).

Phương trình (8.18) chính là biểu thức của vòng tròn bán kính $\frac{R_t}{2}$ cắt trục $Z'$ tại $R_\Omega$ khi $\omega \to \infty$ và tại $R_t + R_\Omega$ khi $\omega \to 0$ (hình 8.14).

Trong phương pháp đo tổng trở ta còn có thể biểu diễn các đường cong lg|Z| theo lg$f$ và lgθ theo lg$f$. Đó là các đường Bode, ví dụ với mạch tương đương gồm một điện trở $R_\Omega$ và tụ điện $C_d$ mắc song song với điện trở chuyển điện tích $R_t$ (điện trở của phản ứng bị khống chế bởi động học giai đoạn chuyển điện tích) thì ta có các đường Bode như hình 8.15.




*Hình 8.15. Sơ đồ tương đương (a) và phổ Bode (b)*

Tại tần số cao các phần ảo của $Z$ biến mất và chỉ còn $R_\Omega$.

Ở tần số trung bình trên đường $\lg\theta - \lg f$ thấy có một cực đại.

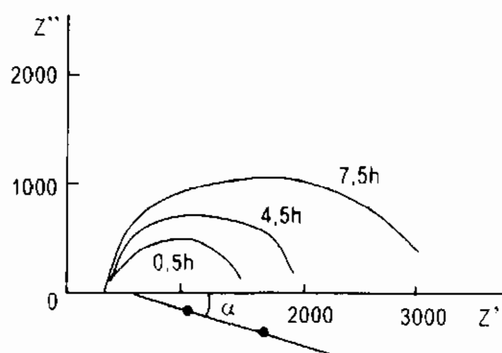
### 8.2.8.2. Áp dụng trong nghiên cứu ăn mòn

a) Khi quá trình ăn mòn bị khống chế bởi giai đoạn chuyển điện tích thì điện trở phân cực $R_p$ bằng điện trở chuyển điện tích $R_t$ và từ đồ thị hình 8.14 ta tìm được $R_t$ và thay vào (2.34c) hoặc (8.5) tính được $i_{ăm}$.

$R_p$ và $i_{ăm}$ tỷ lệ nghịch với nhau nên quan sát các đồ thị Nyquist cũng là quan sát sự biến thiên của tốc độ ăn mòn.

Nhiều khi phổ Nyquist có các vòng tròn dẹt hẳn. Tâm của vòng tròn không nằm trên trục $Z'$ mà ở dưới (hình 8.16).

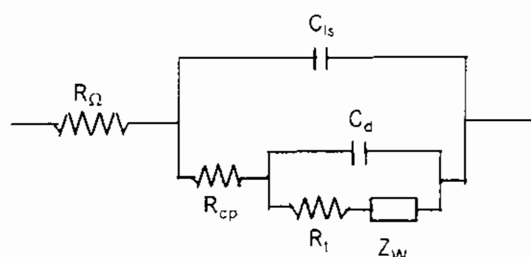
Hiện tượng vòng tròn Nyquist bị nén một góc $\alpha$ như trên được giải thích là trong thời gian kim loại bị ăn mòn trên bề mặt kim loại hình thành một lớp sản phẩm ăn mòn. Khi đó sự ăn mòn kim loại xảy ra dưới màng sản phẩm ăn mòn và quá trình catôt là khử oxy trong lỗ xốp của màng sản phẩm.




***Hình 8.16. Phổ Nyquist của sự ăn mòn thép trong nước máy với các thời gian 7,5 h; 4,5 h và 0,5 h; α là góc nén***

b) Khi trên bề mặt kim loại có phủ một màng sơn ta có thể xác định được điện trở của màng sơn bằng các phổ Nyquist.

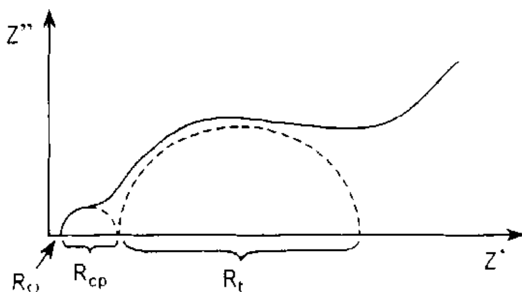
Sơ đồ tương đương của màng sơn như hình 8.17.




***Hình 8.17. Sơ đồ tương đương của màng sơn:***

$R_\Omega$ - điện trở dung dịch; $C_{ls}$ - điện dung của lớp sơn; $R_{cp}$ - điện trở của các lỗ xốp của màng; $R_t$ - điện trở chuyển điện tích; $Z_W$ - tổng trở Warburg; $C_d$ - điện dung lớp kép

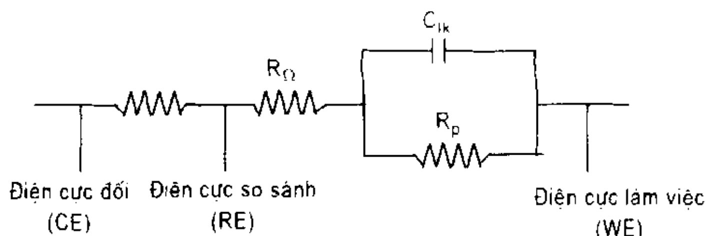
Phổ Nyquist của màng sơn ở hình 8.18.




***Hình 8.18. Phổ Nyquist của màng sơn***

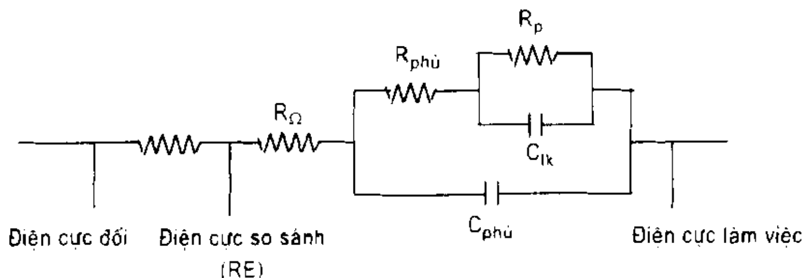
Ta thấy phổ Nyquist có hai vòng tròn. Vòng thứ nhất chính là điện trở các lỗ xốp của màng sơn $R_{cp}$.

c) Sơ đồ tương đương của cốt thép trần trong bêtông (hình 8.19).




***Hình 8.19. Sơ đồ tương đương của thép trần trong bêtông***

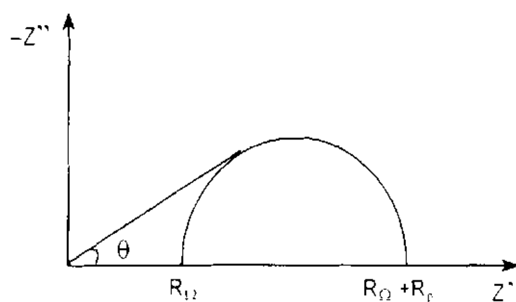
Hình 8.20 là sơ đồ tương đương của thép được phủ hoặc đã bị thụ động trong bêtông.




***Hình 8.20. Sơ đồ tương đương của thép được phủ hoặc đã bị thụ động trong bêtông:***

$R_{phủ}$ - điện trở lớp phủ; $C_{phủ}$ - điện dung của lớp phủ

Đồ thị Nyquist của thép trong bêtông có dạng như hình 8.21.




***Hình 8.21. Đồ thị Nyquist của thép trong bêtông***

Đồ thị 8.21 cho phép xác định $R_\Omega$, $R_p$ từ đó suy ra tốc độ ăn mòn.

# PHỤ LỤC

***Bảng PL1. Điện thế điện cực tiêu chuẩn $E^o$ trong dung dịch nước (thang hydro)***

| Quá trình điện cực | $E^o$, V | Quá trình điện cực | $E^o$, V |
|---|---|---|---|
| **N** | | **Ac** (actini) | |
| $2NH_3$ (khí) = $N_2 + 6H^+ + 6e$ | 0,057 | $Ac = Ac^{3+} + 3e$ | ~ −2,6 |
| $2NH_4^+ = N_2 + 8H^+ + 6e$ | 0,275 | | |
| $2NH_4^+ + H_2O = N_2O + 10H^+ + 8e$ | 0.647 | **Al** | |
| $H_2N_2O_2 = 2NO + 2H^+ + 2e$ | 0,710 | $Al + 6F^- = [AlF_6]^{3-} + 3e$ | −2,07 |
| $NH_3$ (khí) $+ 2H_2O = HNO_2 + 6H^+ + 6e$ | 0,755 | $Al = Al^{3+} = 3e$ | −1,663 |
| $NO_2 + H_2O = HNO_3 + H^+ + e$ | 0.775 | $Al + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H^+ + 3e$ | −1,471 |
| $NO_2$ (khí) $+ H_2O = NO_3^- + 2H^+ + e$ | 0,775 | $Al + 2H_2O = AlO_2^- + 4H^+ + 3e$ | −1,262 |
| $N_2O_4 + 2H_2O = 2HNO_3 + 2H^+ + 2e$ | 0,803 | | |
| $N_2O_4 + 2H_2O = 2NO_3^- + 4H^+ + 2e$ | 0,803 | **Am** (amerixi) | |
| $NO_2^- + H_2O = NO_3^- + 2H^+ + 2e$ | 0.835 | $Am = Am^{3+} + 3e$ | −2,320 |
| $NH_4^+ + H_2O = NO + 6H^+ + 5e$ | 0,836 | $Am + 3H_2O = Am(OH)_3 + 3H^+ + 3e$ | −1,872 |
| $NH_4^+ + 2H_2O = HNO_3 + 7H^+ + 6e$ | 0.864 | $2Am + 3H_2O = Am_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | −1,676 |
| $HNO_2 + H_2O = HNO_3 + 2H^+ + 2e$ | 0,934 | $Am_2O_3 + 5H_2O = 2Am(OH)_4 + 2H^+ + 2e$ | −0,185 |
| $NO + H_2O = HNO_3 + 3H^+ + 3e$ | 0,957 | $Am_2O_3 + H_2O = 2AmO_2 + 2H^+ + 2e$ | −0,072 |
| $NO + 2H_2O = NO_3^- + 4H^+ + 3e$ | 0,957 | $Am(OH)_3 + H_2O = Am(OH)_4 + H^+ + e$ | 0,420 |
| $NO + H_2O = HNO_2 + H^+ + e$ | 1,004 | $Am(OH)_3 = AmO_2 + H_2O + H^+ + e$ | 0,533 |
| $NO + H_2O = NO_2$ (khi) $+ 2H^+ + 2e$ | 1,049 | $Am^{4+} + H_2O = AmO_2^+ + 4H^+ + e$ | 1,261 |
| $HNO_2 = NO_2$ (khi) $+ H^+ + e$ | 1,093 | $2AmO_2 + H_2O = Am_2O_5 + 2H^+ + 2e$ | 1,418 |
| $N_2O + 5H_2O = 2HNO_3 + 8H^+ + 8e$ | 1,116 | $2Am(OH)_4 = Am_2O_5 + 3H_2O + 2H^+ + 2e$ | 1,530 |
| $N_2 + 6H_2O = 2HNO_3 + 10H^+ + 10e$ | 1,246 | $AmO_2^+ = AmO_2^{2+} + e$ | 1,639 |
| $N_2O + 3H_2O = 2HNO_2 + 4H_+ + 4e$ | 1,297 | $2Am^{3+} + 5H_2O = Am_2O_5 + 10H^+ + 4e$ | 1,639 |
| $N_2 + 4H_2O = 2NO_2 + 8H^+ + 8e$ | 1,363 | $Am^{3+} + 2H_2O = AmO_2^{2+} + 4H^+ + 3e$ | 1,694 |
| $N_2 + 4H_2O = 2HNO_2 + 6H^+ + 6e$ | 1,454 | $Am^{3+} + 2H_2O = AmO_2^+ + 4H^+ + 2e$ | 1,721 |
| $N_2 + 2H_2O = 2NO + 4H^+ + 4e$ | 1,678 | $Am^{3+} + 4H_2O = Am(OH)_4 + 4H^+ + e$ | 1,746 |
| $N_2 + H_2O = N_2O + 2H^+ + 2e$ | 1,766 | $Am_2O_5 + 2H^+ = 2AmO_2^{2+} + H_2O + 2e$ | 1,804 |
| $N_2 + 2H_2O = H_2N_2O_2 + 2H^+ + 2e$ | 2,650 | $Am^{3+} + 2H_2O = AmO_2 + H^+ + e$ | 1,856 |

*Tiếp theo bảng PL1*

| Quá trình điện cực | $E^o$, V | Quá trình điện cực | $E^o$, V |
|---|---|---|---|
| $Am_2O_5 + H_2O = 2AmO_3 + 2H^+ + 2e$ | 1,930 | $HBrO + 2H_2O = BrO_3^- + 5H^+ + 4e$ | 1,49 |
| $Am^{3+} = Am^{4+} + e$ | 2,181 | $Br_2 + 6H_2O = 2BrO_3 + 12H^+ + 10e$ | 1,52 |
| | | $Br_2 + 2H_2O = 2HBrO + 2H^+ + 2e$ | 1,59 |
| **Ba** | | | |
| $Ba = Ba^{2+} + 2e$ | –2,905 | **V** | |
| | | $V = V^{2+} + 2e$ | –1,175 |
| **Be** (berili) | | $2V + 2H_2O = V_2O_2 + 4H^+ + 4e$ | –0,820 |
| $Be = Be^{2+} + 2e$ | –1,847 | $V^{2+} = V^{3+} + e$ | –0,255 |
| $Be + 2H_2O = Be(OH)_2 + 2H^+ + 2e$ | –1,820 | $VO^+ = VO^{2+} + e$ | –0,044 |
| $2Be + 3H_2O = Be_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e$ | –1,387 | $V^{3+} + H_2O = VO^{2+} + 2H^+ + e$ | 0,337 |
| $Be + 2H_2O = BeO_2^{2-} + 4H^+ + 2e$ | –0,909 | $2V^{2+} + 5H_2O = HV_2O_5 + 9H^+ + 4e$ | 0,338 |
| | | $[V(CN_8)]^{4-} = [V(CN_8)]^{3-} + e$ | 0,51 |
| | | $V_2O_4 + 3H_2O = H_3V_2O_7^- + 3H^+ + 2e$ | 0,806 |
| **Bk** (beckeli) | | $2VO^{2+} + 3H_2O = V_2O_5 + 6H^+ + 2e$ | 0,958 |
| $Bk^{3+} = Bk^{4+} + e$ | ~1,6 | $VO^{2+} + H_2O = VO_2^- + 2H^+ + e$ | 1,004 |
| | | $2VO_2^- + 5H_2O = H_3V_2O_7 + 7H^+ + 2e$ | 1,096 |
| **B** | | $VO^+ + 3H_2O = VO_4^{3} + 6H^+ + 2e$ | 1,256 |
| $B + 4F^- = [BF_4]^- + 3e$ | –1,04 | $VO^{2+} + 3H_2O = H_2VO_4 + 4H^+ + e$ | 1,314 |
| $B + 3H_2O = H_3BO_3 + 3H^+ + 3e$ | –0,869 | | |
| | | **Bi** | |
| **Br** | | $Bi + H_2O + Cl^- = BiOCl + 2H^+ + 3e$ | 0,16 |
| $Br_2 + 4OH^- = 2BrO^- + 2H_2O + 2e$ | 0,45 | $Bi + 4Cl^- = [BiCl_4]^- + 3e$ | 0,16 |
| $BrO^- + 4OH^- = BrO_3^- + 2H_2O + 4e$ | 0,54 | $Bi = Bi^{3+} + 3e$ | 0,215 |
| $Br^- + 6OH^- = BrO_3^- + 3H_2O + 6e$ | 0,61 | $Bi + H_2O = BiOH^{2+} + H^+ + 3e$ | 0,254 |
| $Br^- + 2OH^- = BrO^- + H_2O + 2e$ | 0,76 | $Bi + H_2O = BiO^+ + 2H^+ + 3e$ | 0,320 |
| $3Br^- = Br_3^- + 2e$ | 1,05 | $2Bi + 3H_2O = Bi_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | 0,371 |
| $2Br^- = Br_2$ (lỏng) $+ 2e$ | 1,065 | $2Bi_2O_3 + H_2O = Bi_4O_7 + 2H^+ + 2e$ | 1,338 |
| $2Br^- = Br_2$ (dung dịch nước) $+ 2e$ | 1,087 | $Bi_4O_7 + H_2O = 2Bi_2O_4 + 2H^+ + 2e$ | 1,541 |
| $Br^- + Cl- = BrCl + 2e$ | 1,2 | $Bi_2O_4 + H_2O = Bi_2O_5 + 2H^+ + 2e$ | 1,607 |
| $Br^- + 3H_2O = BrO_3 + 6H^+ + 6e$ | 1,44 | $2Bi^{3+} + 5H_2O = Bi_2O_5 + 10H^+ + 4e$ | 1,759 |

*Tiếp bảng PL1*

| Quá trình điện cực | $E^o$, V | Quá trình điện cực | $E^o$, V |
|---|---|---|---|
| **H** | | $Ge + 3H_2O = GeO_2$ kết tủa $+ 4H^+ + 4e$ | −0,202 |
| $2H^- = H_2 + 2e$ | −2,251 | $Ge + 3H_2O = H_2GeO_3 + 4H^+ + 4e$ | −0,182 |
| $H^- = H^+ + 2e$ | −1,125 | $Ge + H_2O = GeO$ hydrat. vàng $+ 2H^+ + 2e$ | −0,130 |
| $H_2 = 2H^+ + 2e$ | 0,000 | $Ge = Ge^{2+} + 2e$ | 0,000 |
| $H_2 = H + H^+ + e$ | 2,106 | | |
| | | **Ho** (honmi) | |
| **W** | | $Ho = Ho^{3+} + 3e$ | −2,319 |
| $W + 2H_2O = WO_2 + 4H^+ + 4e$ | −0,119 | $Ho + 3H_2O = Ho(OH)_3 + 3H^+ + 3e$ | −1,937 |
| $2WO_2 + 2H_2O = W_2O_5 + 2H^+ + 2e$ | −0,031 | | |
| $W_2O_5 + H_2O = 2WO_3 + 2H^+ + 2e$ | −0,029 | **Dy** | |
| $W + 4H_2O = WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$ | 0,049 | $Dy = Dy^{3+} + 3e$ | −2,353 |
| $[W(CN)_8]^{4-} = [W(CN)_8]^{3-} + e$ | 0,457 | $Dy + 3H_2O = Dy(OH)_3 + 3H^+ + 3e$ | −1,956 |
| $W_2O_5 + 3H_2O = 2WO_4^{2-} + 6H^+ + 2e$ | 0,801 | | |
| | | **Eu** | |
| **Gd** | | $Eu = Eu^{2+} + 2e$ | −3,395 |
| $Gd = Gd^{3+} + 3e$ | −2,397 | $Eu + 3H_2O = Eu(OH)_3 + 3H^+ + 3e$ | −2,002 |
| $Gd + 3H_2O = Gd(OH)_3 + 3H^+ + 3e$ | −1,994 | $Eu^{2+} = Eu^{3+} + e$ | −0,429 |
| **Ga** | | **Fe** | |
| $Ga = Gd^{3+} + 3e$ | −0,529 | $Fe + S^{2-} = FeS + 2e$ | −0,97 |
| $Ga + 3H_2O = Ga(OH)_3 + 3H^+ + 3e$ | −0,419 | $Fe + CO_3^{2-} = FeCO_3 + 2e$ | −0,756 |
| $Ga + 3H_2O = GaO_3^{3-} + 6H^+ + 3e$ | 0,319 | $FeS + S^{2-} = Fe_2S_3 + 2e$ | −0,7 |
| | | $Fe = Fe^{2-} + 2e$ | −0,440 |
| **Hf** | | $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e$ | −0,085 |
| $Hf = Hf^{4+} + 4e$ | −1,700 | $2Fe(OH)_2 = Fe_2O_3 + H_2O + 2H^+ + 2e$ | −0,057 |
| $Hf + 4H_2O = HfO_2.2H_2O + 4H^+ + 4e$ | −1,685 | $2Fe + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | −0,051 |
| $Hf + 2H_2O = HfO_2 + 4H^+ + 4e$ | −1,505 | $Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e$ | −0,047 |
| | | $Fe = Fe^{3+} + 3e$ | −0,037 |
| **Ge** | | $Fe + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e$ | 0,059 |
| $Ge^{2+} + 3H_2O = H_2GeO_3 + 4H^+ + 2e$ | −0,363 | $Fe(OH)_2 + H_2O = Fe(OH)_3 + H^+ + e$ | 0,271 |
| $Ge + H_2O = GeO$ hydrat.nâu $+ 2H^+ + 2e$ | −0,286 | $[Fe(CN)_6]^{4-} = [Fe(CN)_6]^{3-} + e$ | 0,36 |
| $Ge + 2H_2O = GeO_2$ không tan $+ 4H^+ + 4e$ | −0,246 | $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$ | 0,771 |

*Tiếp bảng PL1*

| Quá trình điện cực | $E^\circ$, V | Quá trình điện cực | $E^\circ$, V |
|---|---|---|---|
| $Fe^{2+} + H_2O = FeOH^{2+} + H^+ + e$ | 0,914 | **I** | |
| $3Fe^{2+} + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e$ | 0,980 | $I + 6OH^- = IO_3^- + 3H_2O + 6e$ | 0,26 |
| $HFeO_2^- + 2H_2O = FeO_4^{2-} + 5H^+ + 4e$ | 1,001 | $I^- + 2OH^- = IO^- + H_2O + 2e$ | 0,49 |
| $Fe^{3+} + 4H_2O = FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e$ | 1,700 | $2I^- = I_2 + 2e$ | 0,536 |
| | | $3I^- = I_3^- + 2e$ | 0,536 |
| **Au** | | $IO^- + 4OH^- = IO_3^- + 2H_2O + 4e$ | 0,56 |
| $Au + 2CN^- = [Au(CN)_2]^- + e$ | –0,60 | $I_{2\,(\text{nước})} + 2HCN = 2ICN + 2H^+ + 2e$ | 0,63 |
| $Au + I^- = AuI + e$ | 0,50 | $IO_3^- + 3OH^- = H_3IO_6^- + 6e$ | 0,7 |
| $Au + 2CNS^- = [Au(CNS)_2]^- + e$ | 0,69 | $I_{2\,(\text{rắn})} + 4Br^- = 2IBr_2 + 2e$ | 0,87 |
| $AuBr_2^{2-} + 2Br^- = [AuBr_4]^- + 2e$ | 0,82 | $I^- + H_2O = HIO + H^+ + 2e$ | 0,99 |
| $HAuO_3^{2-} + H^+ = AuO_2 + H_2O + e$ | 0,822 | $I_{2\,(\text{rắn})} + 2Br^- = 2IBr_{(\text{d.d. nước})} + 2e$ | 1,02 |
| $Au + 4Br^- = [AuBr_4]^- + 3e$ | 0,87 | $I_{2\,(\text{rắn})} + 2Cl^- = 2ICl_2 + 2e$ | 1,06 |
| $Au + 2Br^- = [AuBr_2]^- + e$ | 0,96 | $I^- + 3H_2O = IO_3^- + 6H^+ + 6e$ | 1,085 |
| $Au + 4Cl^- = [AuCl_4]^- + 3e$ | 1,00 | $I_{2\,(\text{rắn})} + 2Cl^- = 2ICl_{(\text{d.d. nước})} + 2e$ | 1,19 |
| $Au + Cl^- = AuCl + e$ | 1,17 | $I_{2\,(\text{rắn})} + 6H_2O = 2IO_3^- + 12H^+ + 10e$ | 1,19 |
| $Au^+ = Au^{+3} + 2e$ | 1,401 | $I_{2\,(\text{rắn})} + 6Cl^- = 2ICl_{3\,(\text{rắn})} + 6e$ | 1,28 |
| $2Au + 3H_2O = Au_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | 1,457 | $I_2 + 2H_2O = 2HIO + 2H^+ + 2e$ | 1,45 |
| $Au = Au^{+3} + 3e$ | 1,498 | $IO_3^- + 3H_2O = H_5IO_5 + H^+ + 2e$ | 1,60 |
| $Au^+ + 3H_2O = H_3AuO_3 + 3H^+ + 2e$ | 1,502 | | |
| $Au + 3H_2O = H_3AuO_3 + 3H^+ + 3e$ | 1,565 | **Ir** | |
| $Au = Au^+ + e$ | 1,692 | $[IrI_6]^{3-} = [IrI_6]^{2-} + e$ | 0,48 |
| $Au + 3H_2O = HAuO_3^{2-} + 5H^+ + 3e$ | 2,059 | $Ir + 6Cl^- = [IrCl_6]^{2-} + 3e$ | 0,77 |
| $Au^{3+} + 3H_2O = AuO_2 + 4H^+ + 2e$ | 2,507 | $Ir + 2H_2O = IrO_2 + 4H^+ + 4e$ | 0,93 |
| | | $[IrBr_6]^{3-} = [IrBr_6]^{2-} + e$ | 0,947 |
| **In** | | $[IrBr_6]^{4-} = [IrBr_6]^{3-} + e$ | 0,99 |
| $In^+ = In^{3+} + 2e$ | –0,443 | $Ir = Ir^{3+} + 3e$ | 1,15 |
| $In + Cl^- = InCl + e$ | –0,34 | | |
| $In + 3H_2O = In(OH)_3 + 3H^+ + 3e$ | –0,172 | **Y** | |
| $In = In^+ + e$ | –0,139 | $Y = Y^{3+} + 3e$ | –2,372 |
| $In + 2H_2O = InO_2^- + 4H^+ + 3e$ | 0,146 | $2Y + 3H_2O = Y_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | –1,676 |

*Tiếp bảng PL1*

| Quá trình điện cực | $E^o$, V |
|---|---|
| **Yb** | |
| $Yb^{2+} = Yb^{3+} + e$ | –1,205 |
| **Cd** | |
| $CdH = Cd + H^+ + e$ | –2,417 |
| $Cd + S^{2-} = CdS + 2e$ | –1,24 |
| $Cd + 4CN^- = [Cd(CN)_4]^{2-} + 2e$ | –1,09 |
| $Cd + 4NH_3 = [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2e$ | –0,61 |
| $Cd = Cd^{2+} + e$ | –0,403 |
| $Cd + 2H_2O = Cd(OH)_2 + 2H^+ + 2e$ | 0,005 |
| $Cd + H_2O = CdO + 2H^+ + 2e$ | 0,063 |
| **K** | |
| $K = K^+ + e$ | –2,924 |
| **Ca** | |
| $Ca + 2OH^- = Ca(OH)_2 + 2e$ | –3,03 |
| $Ca = Ca^{2+} + 2e$ | –2,866 |
| **O** | |
| $O + H_2O = O_2 + 2H^+ + 2e$ | 0,037 |
| $HO_2 = O_2 + H^+ + 2e$ | 0,338 |
| $H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e$ | 0,682 |
| $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$ | 1,228 |
| $3H_2O = O_3 + 6H^+ + 6e$ | 1,511 |
| $OH^- + H_2O = HO_2^- + 2H^+ + 2e$ | 1,706 |
| $2H_2O = H_2O_2 + 2H^+ + 4e$ | 1,776 |
| $O_2 + H_2O = O_3 + 2H^+ + 2e$ | 2,076 |
| $H_2O = O + 2H^+ + 2e$ | 2,421 |
| **Co** | |
| $Co + S_2- = \beta\text{-}CoS + 2e$ | –1,07 |
| $Co + S^{2-} = \alpha\text{-}CoS + 2e$ | –0,90 |
| $[Co(CN)_6]^{4-} = [Co(CN)_6]^{3-} + e$ | –0,83 |
| $Co + CO_3^{2-} = CoCO_3 + 2e$ | –0,64 |
| $Co + 6NH_3 = [Co(NH_3)_6]^{2+} + 2e$ | –0,42 |
| $Co = Co^{2+} + 2e$ | –0,277 |
| $Co + 2H_2O = Co(OH)_2 + 2H^+ + 2e$ | 0,095 |
| $Co + H_2O = CoO + 2H^+ + 2e$ | 0,166 |
| $Co + 2H_2O = HCO_2^- + 3H^+ + 2e$ | 0,659 |
| $Co^{3+} + 2H_2O = CoO_2 + 4H^+ + e$ | 1,416 |
| $Co^{2+} + 2H_2O = CoO_2 + 4H^+ + 2e$ | 1,612 |
| $Co^{2+} = Co^{3+} + e$ | 1,808 |
| **Si** | |
| $Si + 6F = SiF_6^{2-} + 4e$ | –1,2 |
| $Si + 2H_2O = SiO_2$ (thạch anh) $+ 4H^+ + 4e$ | –0,857 |
| $Si + 3H_2O = H_2SiO_3$ (rắn) $+ 4H^+ + 4e$ | –0,807 |
| $Si + 3H_2O = H_2SiO_3$ (nước) $+ 4H^+ + 4e$ | –0,789 |
| $SiH_4 = Si + 4H^+ + 4e$ | 0,102 |
| **La** | |
| $La = La^{3+} + 3e$ | –2,522 |
| $2La + 3H_2O = La_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | –1,856 |
| **Li** | |
| $Li = Li^+ + e$ | –3,045 |
| **Lu** | |
| $Lu = Lu^{3+} + 3e$ | –2,255 |
| $2Lu + 3H_2O = Lu_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | –1,892 |

*Tiếp bảng PL1*

| Quá trình điện cực | $E^o$, V |
|---|---|
| **Mg** | |
| $Mg = Mg^{2+} + 2e$ | –2,363 |
| $Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2H^+ + 2e$ | –1,862 |
| **Mn** | |
| $Mn + CO_3^{2-} = MnCO_3 + 2e$ | –1,48 |
| $Mn = Mn^{2+} + 2e$ | –1,179 |
| $Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 + 2H^+ + 2e$ | –0,727 |
| $[Mn(CN)_6]^{4-} = [Mn(CN)_6]^{3-} + e$ | –0,22 |
| $MnO_4^{2-} = MnO_4^- + e$ | 0,564 |
| $Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2e$ | 1,228 |
| $2Mn^{2+} + 3H_2O = Mn_2O_3 + 6H^+ + 2e$ | 1,443 |
| $Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e$ | 1,507 |
| $Mn^{2+} = Mn^{3+} + 2e$ | 1,509 |
| $MnO_2 + 2H_2O = MnO_4^- + 4H^+ + 3e$ | 1,692 |
| $MnO_2 + 2H_2O = MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$ | 2,257 |
| **Cu** | |
| $CuH = Cu + H^+ + e$ | –2,755 |
| $2Cu + S^{-2} = Cu_2S + 2e$ | –0,93 |
| $Cu + S^{-2} = CuS + 2e$ | –0,79 |
| $Cu + 2CN^- = [Cu(CN)_2]^- + e$ | –0,43 |
| $Cu + SCN^- = CuSCN + e$ | –0,27 |
| $Cu + I^- = CuI + e$ | –0,185 |
| $Cu + 2NH_3 = [Cu(NH_3)_2]^+ + e$ | –0,12 |
| $Cu + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e$ | –0,05 |
| $Cu + I^- = CuI + e$ | 0,00 |
| $Cu + Br^- = CuBr + e$ | 0,03 |
| $Cu + Cl^- = CuCl + e$ | 0,137 |
| $Cu^+ = Cu^{2+} + e$ | 0,153 |
| $Cu_2O + 2H^+ = 2Cu^{2+} + H_2O + 2e$ | 0,203 |
| $Cu = Cu^{2+} + 2e$ | 0,337 |
| $2Cu + H_2O = Cu_2O + 2H^+ + 2e$ | 0,471 |
| $Cu = Cu^+ + e$ | 0,520 |
| $CuCl = Cu^{2+} + Cl^- + e$ | 0,538 |
| $Cu + H_2O = CuO + 2H^+ + 2e$ | 0,570 |
| $Cu + 2H_2O = Cu(OH)_2 + 2H^+ + 2e$ | 0,609 |
| $CuBr = Cu^{2+} + Br^- + e$ | 0,640 |
| $Cu_2O + H_2O = 2CuO + 2H^+ + 2e$ | 0,669 |
| $CuI = Cu^{2+} + I^- + e$ | 0,86 |
| $CuCN = Cu^{2+} + CN^- + e$ | 1,12 |
| $Cu + 2H_2O = HCuO_2^- + 3H^+ + 2e$ | 1,127 |
| $Cu + 2H_2O = CuO_2^{2-} + 4H^+ + 2e$ | 1,515 |
| **Mo** | |
| $MoO_2 + 2H_2O = H_2MoO_{4(rắn)} + 2H^+ + 2e$ | –1,091 |
| $Mo = Mo^{3+} + 3e$ | –0,200 |
| $Mo + 2H_2O = MoO_2 + 4H^+ + 4e$ | –0,072 |
| $Mo + 4H_2O = MoO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$ | 0,154 |
| $MoO_2 + H_2O = MoO_3 + 2H^+ + 2e$ | 0,320 |
| $MoO_2 + 2H_2O = MoO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$ | 0,606 |
| $[Mo(CN)_8]^{4-} = [Mo(CN)_8]^{3-} + e$ | 0,73 |
| **As** | |
| $As + 2S^{-2} = AsS_2^- + 3e$ | –0,8 |
| $AsH_3 = As + 3H^+ + 3e$ | –0,608 |
| $2As + 3H_2O = As_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | 0,234 |
| $As + H_2O = AsO^+ + 2H^+ + 3e$ | 0,254 |
| $AsO^+ + 3H_2O = H_3AsO_4 + 3H^+ + 2e$ | 0,550 |
| $HAsO_2 + 2H_2O = H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e$ | 0,560 |
| $As + 4H_2O = AsO_4^{3-} + 8H^+ + 5e$ | 0,648 |

*Tiếp bảng PL1*

| Quá trình điện cực | $E^o$, V | Quá trình điện cực | $E^o$, V |
|---|---|---|---|
| **Na** | | $Ni + 2H_2O = Ni(OH)_2 + 2H^+ + 2e$ | 0,110 |
| $Na = Na^+ + e$ | −2,714 | $Ni + H_2O = NiO + 2H^+ + 2e$ | 0.116 |
| | | $Ni + 2H_2O = HNiO_2^- + 3H^+ + 2e$ | 0,648 |
| **Nd** | | $3NiO + H_2O = Ni_3O_4 + 2H^+ + 2e$ | 0,897 |
| $Nd = Nd^{3+} + 3e$ | −2,431 | $2Ni_3O_4 + H_2O = 3Ni_2O_3 + 2H^+ + 2e$ | 1,305 |
| $2Nd + 3H_2O = Nd_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | −1,811 | $Ni_2O_3 + H_2O = 2NiO_2 + 2H^+ + 2e$ | 1,434 |
| | | $Ni^{2+} + 2H_2O = NiO_2 + 4H^+ + 2e$ | 1,593 |
| **Np** | | | |
| $Np = Np^{3+} + 3e$ | −1,856 | **Nb** | |
| $2Np + 3H_2O = Np_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | −1,420 | $Nb = Nb^{3+} + 3e$ | −1,1 |
| $Np_2O_3 + 3H_2O = 2NpO_2 + 2H^+ + 2e$ | −0,962 | $2Nb + H_2O = NbO + 2H^+ + 2e$ | −0,733 |
| $Np_2O_3 + 5H_2O = 2Np(OH)_4 + 2H^+ + 2e$ | −0,928 | $NbO + H_2O = NbO_2 + 2H^+ + 2e$ | −0,625 |
| $Np^{3+} = Np^{4+} + e$ | 0,152 | $2NbO_2 + H_2O = Nb_2O_5 + 2H^+ + 2e$ | −0,289 |
| $Np^{3+} + 2H_2O = NpO_2 + 4H^+ + e$ | 0,337 | | |
| $Np^{3+} + 4H_2O = Np(OH)_4 + 4H^+ + e$ | 0,391 | **Sn** | |
| $Np^{3+} + 2H_2O = NpO_2^+ + 4H^+ + e$ | 0,451 | $SnH_4 = Sn + 4H^+ + 4e$ | −1,074 |
| $Np(OH)_4 = NpO_2^+ + 2H_2O + e$ | 0,530 | $Sn + S^{2-} = SnS + 2e$ | −0,94 |
| $NpO_2 = NpO_2^+ + e$ | 0,564 | $Sn + 6F^- = SnF_6^{2-} + 4e$ | −0,25 |
| $Np^{4+} + 2H_2O = NpO_2^+ + 4H^+ + e$ | 0,749 | $Sn = Sn^{2+} + 2e$ | −0,136 |
| $NpO_2^+ = NpO_2^{2+} + e$ | 1,149 | $SnO + H_2O = SnO_2 + 2H^+ + 2e$ | −0,108 |
| $2Np(OH)_4 = Np_2O_5 + 3H_2O + 2H^+ + 2e$ | 1,219 | $Sn + 2H_2O = SnO_2 + 4H^+ + 4e$ | −0,106 |
| $2NpO_2 + 2H_2O = Np_2O_5 + 2H^+ + 2e$ | 1,253 | $Sn + H_2O = SnO + 2H^+ + 2e$ | −0,104 |
| $Np_2O_5 + H_2O = 2NpO_3 + 2H^+ + 2e$ | 1,310 | $Sn + 2H_2O = Sn(OH)_2 + 2H^+ + 2e$ | −0,091 |
| $NpO_2^+ + H_2O = NpO_3 + 2H^+ + e$ | 1,998 | $Sn + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4H^+ + 4e$ | −0,008 |
| | | $Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2e$ | 0,151 |
| **Ni** | | $Sn + 2H_2O = HSnO_2^- + 3H^+ + 2e$ | 0,333 |
| $Ni + S^{-2} = \gamma\text{-}NiS + 2e$ | −1,04 | $HSnO_2^- + 2H_2O = SnO_3^{2-} + 3H^+ + 2e$ | 0,374 |
| $Ni + S^{-2} = \alpha\text{-}NiS + 2e$ | −0,83 | | |
| $[Ni(CN)_4]^{3-} = [Ni(CN)_4]^{2-} + e$ | −0,82 | **Os** | |
| $Ni + 6NH_3$ (dd.nước) $= [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2e$ | −0,49 | $Os + 4OH^- = OsO_2 + 2H_2O + 4e$ | −0,15 |
| $Ni + CO_3^{2-} = NiCO_3 + 2e$ | −0,45 | $Os + 9OH^- = HOsO_5^- + 4H_2O + 8e$ | 0,02 |
| $Ni = Ni^{2+} + 2e$ | −0,250 | $OsO_2 + 4OH^- = OsO_4^{2-} + 2H_2O + 2e$ | 0,1 |

***Tiếp bảng PL1***

| Quá trình điện cực | $E^o$, V | Quá trình điện cực | $E^o$, V |
|---|---|---|---|
| $OsO_4^{2-} + OH^- = HOsO_5^- + 2e$ | 0,3 | $Pu_2O_3 + H_2O = 2PuO_2 + 6H^+ + 6e$ | −0,455 |
| $Os + 4H_2O = OsO_{4(vàng)} + 8H^+ + 8e$ | 0,85 | $Pu_2O_3 + 5H_2O = 2Pu(OH)_4 + 2H^+ + 2e$ | −0,135 |
| $OsO_2 + 2H_2O = OsO_4 + 4H^+ + 4e$ | 0,96 | $Pu^{3+} + 2H_2O = PuO_2 + 4H^+ + e$ | 0,862 |
| $OsCl^{2-} + 4H_2O = OsO_4 + 8H^+ + Cl^- + 4e$ | 1,00 | $PuO_2^+ = PuO_2^{2+} + e$ | 0,928 |
| | | $Pu(OH)_4 = PuO_2^{2+} + H_2O + 2e$ | 0,935 |
| **Pd** | | $Pu^{3+} = Pu^{4+} + e$ | 0,967 |
| $[PdI_4]^{2-} + 2I^- = [PdI_6]^{2-} + 2e$ | 0,482 | $Pu^{3+} + 2H_2O = PuO_2^{2+} + 4H^+ + 3e$ | 1,017 |
| $Pd + 4Cl^- = [PdI_4]^{2-} + 2e$ | 0,623 | $Pu^{4+} + 2H_2O = PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2e$ | 1,042 |
| $Pd + H_2O = PdO + 2H^+ + 2e$ | 0,896 | $Pu_2O_5 + H_2O = 2PuO_3 + 2H^+ + 2e$ | 1,062 |
| $Pd = Pd^{2+} + 2e$ | 0,987 | $PuO_2 = PuO_2^{2+} + 2e$ | 1,095 |
| $[PdBr_4]^{2-} + 2Br^- = [PdBr_6]^{2-} + 2e$ | 0,993 | $Pu^{4+} + 2H_2O = PuO_2^- + 4H^+ + e$ | 1,157 |
| $PdO + H_2O = PdO_2 + 2H^+ + 2e$ | 1,293 | $Pu^{3+} + 4H_2O = Pu(OH)_4 + 4H^+ + e$ | 1,182 |
| $[PdCl_4]^{2-} + 2Cl^- = [PdCl_6]^{2-} + 2e$ | 1,288 | $Pu(OH)_4 = PuO_3 + H_2O + 2H^+ + 2e$ | 1,325 |
| $PdO_2 + H_2O = PdO_3 + 2H^+ + 2e$ | 2,030 | $PuO_2 + H_2O = PuO_3 + 2H^+ + 2e$ | 1,485 |
| | | $2Pu(OH)_4 = Pu_2O_5 + 3H_2O + 2H^+ + 2e$ | 1,588 |
| **Pt** | | $2PuO_2 + H_2O = Pu_2O_5 + 2H^+ + 2e$ | 1,908 |
| $Pt + S^{2-} = PtS + 2e$ | −0,95 | | |
| $PtS + S^{2-} = PtS_2 + 2e$ | −0,64 | | |
| $Pt + 2OH^- = Pt(OH)_2 + 2e$ | 0,15 | **Po** | |
| $[PtI_4]^{2-} + 2I^- = [PtI_6]^{2-} + 2e$ | 0,393 | $Po + 6OH^- = PoO_3^{2-} + 3H_2O + 4e$ | −0,5 |
| $[Pt(SCN)_4]^{2-} + 2SCN^- = [Pt(SCN)_6]^{2-} + 2e$ | 0,468 | $Po = Po^{2+} + 2e$ | 0,65 |
| $Pt + 4Br^- = [PtBr_4]^{2-} + 2e$ | 0,58 | $Po^{2+} + H_2O = PoO_2 + 4H^+ + 2e$ | −0,8 |
| $[PtBr_4]^{2-} + 2Br^- = [PtBr_6]^{2-} + 2e$ | 0,59 | | |
| $Pt + 4Cl^- = [PtBr_4]^{2} + 2e$ | 0,73 | **Pr** | |
| $Pt + 2H_2O = Pt(OH)_2 + 2H^+ + 2e$ | 0,980 | $Pr = Pr^{3+} + 3e$ | −2,462 |
| $Pt(OH)_2 = PtO_2 + 2H^+ + 2e$ | 1,045 | $Pr + 3H_2O = Pr_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | −1,829 |
| $Pt = Pt^{2+} + 2e$ | 1,188 | $Pr_2O_3 + H_2O = 2PrO_2 + 2H^+ + 2e$ | 0,863 |
| $PtO_2 + H_2O = PtO_3 + 2H^+ + 2e$ | 2,000 | $Pr(OH)_3 = PrO_2 + H_2O + H^+ + e$ | 1,431 |
| **Pu** | | **Pm** | |
| $Pu = Pu^{3+} + 3e$ | −2,031 | $Pm = Pm^{3+} + 3e$ | −2,423 |
| $2Pu + 3H_2O = Pu_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | −1,592 | $Pm + H_2O = Pm(OH)_3 + 3H^+ + 3e$ | −2,008 |

*Tiếp bảng PL1*

| Quá trình điện cực | $E^o$, V |
|---|---|
| **Pa** | |
| $Pa + 2H2O = PaO_2^+ + 4H+ + 5e$ | ~−1,0 |
| **Ra** | |
| $Ra = Ra^{2+} + 2e$ | −2,92 |
| **Re** | |
| $Re^{3+} + 2H_2O = ReO_2 + 4H^+ + e$ | 0,157 |
| $Re = Re^{3+} + 3e$ | 0,300 |
| $Re^{3+} + 4H_2O = ReO_4^- + 8H^+ + 4e$ | 0,422 |
| $ReO_2 + 2H_2O = ReO_4^- + 4H^+ + 3e$ | 0,510 |
| $Re^{3+} + 4H_2O = ReO_4^{2-} + 8H^+ + 3e$ | 0,795 |
| **Rh** (rodi) | |
| $Rh + 6Cl^- = [RhCl_6]^{3-} + 3e$ | 0,44 |
| $2Rh + 3H_2O = Rh_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | 0,87 |
| $Rh^{3+} + H_2O = RhO^{2+} + 2H^+ + e$ | 1,4 |
| $RhO^{2+} + 3H_2O = ReO_4^{2-} + 6H^+ + 2e$ | 1,46 |
| **Hg** | |
| $HgH = Hg + H^+ + e$ | −2,281 |
| $Hg + S^{2-} = HgS + 2e$ | −0,75 |
| $Hg + 4CN^- = [Hg(CN)_4]^{2-} + 2e$ | −0,37 |
| $2Hg + 2I^- = Hg_2I_2 + 2e$ | −0,041 |
| $Hg + 4I^- = HgI_4 + 4e$ | −0,04 |
| $2Hg + 2Br^- = Hg_2Br_2 + 2e$ | 0,140 |
| $Hg + 4Br^- = [HgBr_4]^{2-} + 2e$ | 0,21 |
| $2Hg + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 + 2e$ | 0,2676 |
| $Hg + 4Cl^- = [HgCl_4]^{2-} + 2e$ | 0,48 |
| $2Hg + SO_4^{2-} = HgSO_4 + 2e$ | 0,615 |
| $2Hg = Hg_2^{2+} + 2e$ | 0,789 |

| Quá trình điện cực | $E^o$, V |
|---|---|
| $Hg_2^{2+} = 2Hg^{2+} + 2e$ | 0,920 |
| $Hg + H_2O = HgO + 2H^+ + 2e$ | 0,926 |
| $Hg + 2H_2O = Hg(OH)_2 + 2H^+ + 2e$ | 1,034 |
| **Rb** | |
| $Rb = Rb^+ + e$ | −2,925 |
| **Ru** | |
| $Ru + 4OH^- = RuO_2$ tinh thể $+ 2H_2O + 4e$ | −0,04 |
| $RuO_4^{2-} = RuO_4^- + e$ | 0,6 |
| $Ru + 3Cl^- = RuCl_3 + 3e$ | 0,68 |
| $Ru + 2H_2O = RuO_2$ tinh thể $+ 4H^+ + 4e$ | 0,79 |
| **Sm** | |
| $Sm = Sm^{3+} + 3e$ | −3,121 |
| $Sm^{2+} = Sm^{3+} + e$ | −1,000 |
| **Pb** | |
| $PbH_2 = Pb + 2H^+ + 2e$ | −1,507 |
| $Pb + S^{2-} = PbS + 2e$ | −0,98 |
| $Pb + CO_3^{2-} = PbCO_3 + 2e$ | −0,506 |
| $Pb + 2I^- = PbI_2 + 2e$ | −0,365 |
| $Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2e$ | −0,356 |
| $Pb + 2Br^- = PbBr_2 + 2e$ | −0,280 |
| $Pb + 2Cl^- = PbCl_2 + 2e$ | −0,268 |
| $Pb = Pb^{2+} + 2e$ | −0,126 |
| $Pb + H_2O = PbO$ đỏ $+ 2H^+ + 2e$ | 0,248 |
| $Pb + 2H_2O = Pb(OH)_2 + 2H^+ + 2e$ | 0,277 |
| $Pb + 2H_2O = HPbO_2^- + 3H^+ + 2e$ | 0,702 |
| $3PbO$ đỏ $+ H_2O = Pb_3O_4 + 2H^+ + 2e$ | 0,972 |
| $Pb_3O_4 + 2H_2O = 3PbO_2 + 4H^+ + 2e$ | 1,127 |

*Tiếp bảng PL1*

| Quá trình điện cực | $E^\circ$, V |
|---|---|
| $Pb^{2+} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + 2e$ | 1,449 |
| $HPbO_2^- + 2H_2O = PbO_3^{2-} + 3H^+ + 2e$ | 1,547 |
| $PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$ | 1,685 |
| $Pb^{2+} = Pb^{4+} + 2e$ | 1,694 |
| PbO đỏ $+ 2H_2O = PbO_3^{2-} + 4H^+ + 2e$ | 2,001 |
| $Pb_3O_4 + 5H_2O = 3PbO_3^{2-} + 10H^+ + 4e$ | 2,515 |
| **Se** | |
| $Se^{2-} = Se + 2e$ | −0,92 |
| $H_2Se = Se + 2H^+ + 2e$ | −0,40 |
| $Se + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e$ | 0,741 |
| $2Se + 2Cl^- = Se_2Cl_2 + 2e$ | 1,1 |
| **S** | |
| $2S^{2-} = S_2^{2-} + 2e$ | −0,524 |
| $3S_2^{2-} = 2S_3^{2-} + 2e$ | −0,506 |
| $4S_3^{2-} = 3S_4^{2-} + 2e$ | −0,478 |
| $S_2^{2-} = 2S + 2e$ | −0,476 |
| $HS^- = S + H^+ + 2e$ | −0,065 |
| $2S^{2-} + 3H_2O = S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e$ | −0,006 |
| $5HS^- = S_5^{2-} + 5H^+ + 8e$ | 0,003 |
| $2SO_3^{2-} = S_2O_6^{2-} + 2e$ | 0,026 |
| $4HS^- = S_4^{2-} + 4H^+ + 6e$ | 0,033 |
| $3HS^- = S_3^{2-} + 3H^+ + 4e$ | 0,097 |
| $S^{2-} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e$ | 0,149 |
| $H_2S$ khí $= S + 2H^+ + 2e$ | 0,171 |
| $S^{2-} + 3H_2O = SO_3^{2-} + 6H^+ + 6e$ | 0,231 |
| $H_2S + 4H_2O = HSO_4^- + 9H^+ + 8e$ | 0,289 |
| $2HS^- = S_2^{2-} + 2H^+ + 2e$ | 0,298 |
| $H_2S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$ | 0,303 |
| $H_2S$ khí $+ 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$ | 0,311 |

| Quá trình điện cực | $E^\circ$, V |
|---|---|
| $S + 2H_2O = 2SO_4^{2-} + 4H^+ + 6e$ | 0,357 |
| $S_2O_4^{2-} + 2H_2O = 2SO_3^{2-} + 4H^+ + 2e$ | 0,416 |
| $S + 3H_2O = H_2SO_3 + 4H^+ + 4e$ | 0,449 |
| $S + 2H_2O = SO_2$ khí $+ 4H^+ + 4e$ | 0,451 |
| $S_2O_3^{2-} + 3H_2O = 2SO_3^{2-} + 6H^+ + 4e$ | 0,705 |
| $S + H_2O = SO$ khí $+ 2H^+ + 2e$ | 1,507 |
| $2SO_4^{2-} = S_2O_8^{2-} + 2e$ | 2,010 |
| **Ag** | |
| $2Ag + S^{2-} = \alpha\text{-}Ag_2S + 2e$ | −0,69 |
| $Ag + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^- + e$ | −0,31 |
| $Ag + I^- = AgI + e$ | −0,152 |
| $Ag + CN^- = AgCN + e$ | −0,017 |
| $Ag + 2S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + e$ | 0,01 |
| $Ag + Br^- = AgBr + e$ | 0,03 |
| $Ag + SCN^- = AgSCN + e$ | 0,09 |
| $4Ag + [Fe(CN)_6]^{4-} = Ag_4[Fe(CN)_6] + 4e$ | 0,194 |
| $Ag + Cl^- = AgCl + e$ | 0,222 |
| $Ag + N_3^- = AgN_3 + e$ | 0,292 |
| $Ag + IO_3^{2-} = AgIO_3 + e$ | 0,35 |
| $Ag + 2NH_3$ nước $= Ag(NH_3)_2)]^+ + e$ | 0,373 |
| $Ag + CNO^- = AgCNO + e$ | 0,41 |
| $Ag + 2SO_3^{2-} = [Ag(SO_3)_2]^{3-} + e$ | 0,43 |
| $2Ag + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4 + 2e$ | 0,446 |
| $2Ag + C_2O_4^{2-} = Ag_2C_2O_4 + 2e$ | 0,472 |
| $Ag + BrO_3^- = AgBrO_3 + e$ | 0,55 |
| $Ag + NO_3^- = AgNO_3 + e$ | 0,562 |
| $Ag + CH_3COO^- = AgCH_3COO + e$ | 0,643 |
| $Ag = Ag^+ + e$ | 0,799 |
| $2Ag + H_2O = Ag_2O + 2H^+ + 2e$ | 1,173 |
| $Ag_2O + H_2O = 2AgO + 2H^+ + 2e$ | 1,398 |

*Tiếp bảng PL1*

| Quá trình điện cực | $E^o$, V |
|---|---|
| $2AgO + H_2O = Ag_2O_3 + 2H^+ + 2e$ | 1,569 |
| $2Ag^+ + 3H_2O = Ag_2O_3 + 6H^+ + 4e$ | 1,670 |
| $Ag^+ + H_2O = AgO^+ + 2H^+ + 2e$ | 1,998 |
| $Ag + H_2O = AgO^- + 2H^+ + e$ | 2,220 |
| **Sc** (scandi) | |
| $Sc = Sc^{3+} + 3e$ | −2,077 |
| $Sc + 3H_2O = Sc(OH)_3 + 3H^+ + 3e$ | −1,784 |
| $2Sc + 3H_2O = Sc_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | −1,591 |
| **Sr** (stronti) | |
| $Sr = Sr^{2+} + 2e$ | −2,888 |
| **Sb** (antimon) | |
| $SbS_2 + 2S^{2-} = SbS_4^{3-} + 2e$ | −0,6 |
| $SbH_3$ khí $= Sb + 3H^+ + 3e$ | −0,51 |
| $2Sb + 3H_2O = Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | 0,152 |
| $2Sb + 3H_2O = SbO^+ + 2H^+ + 3e$ | 0,212 |
| $SbO_2 + H_2O = SbO_3^- + 2H^+ + 2e$ | 0,353 |
| $Sb + 2H_2O = SbO_2^- + 4H^+ + 3e$ | 0,446 |
| $Sb_2O_3 + 2H_2O = Sb_2O_5 + 4H^+ + 4e$ | 0,671 |
| $SbO^+ + H_2O = SbO_2^- + 2H^+ + 2e$ | 0,720 |
| **Tl** (talli) | |
| $2Tl + S^{2-} = Tl_2S + 2e$ | −0,93 |
| $Tl + I^- = TlI + e$ | −0,753 |
| $Tl + Br^- = TlBr + e$ | −0,658 |
| $Tl + Cl^- = TlCl + e$ | −0,557 |
| $Tl = Tl^+ + e$ | −0,336 |
| $TlOH$ rắn $+ 2OH^- = Tl(OH)_3$ rắn $+ 2e$ | −0,05 |
| $Tl + H_2O = TlOH$ rắn $+ H+ + e$ | 0,778 |
| $Tl^+ = Tl^{3+} + 2e$ | 1,252 |

| Quá trình điện cực | $E^o$, V |
|---|---|
| **Ta** (tantali) | |
| $2Ta + 5H_2O = Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e$ | −0,750 |
| **Te** (telu) | |
| $Te_2^{2-} = 2Te + 2e$ | −0,84 |
| $H_2Te$ khí $= Te + 2H^+ + 2e$ | −0,72 |
| $Te + 6OH^- = TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e$ | −0,57 |
| $Te + 2H_2O = TeO_2$ rắn $+ 4H^+ + 4e$ | 0,529 |
| $Te + 6Cl^- = TeCl_6 + 6e$ | 0,55 |
| $Te + 2H_2O = TeOOH^+ + 3H^+ + 4e$ | 0,559 |
| $Te = Te^{4+} + 4e$ | 0,568 |
| $TeO_3^{2-} + H_2O = TeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e$ | 0,892 |
| $TeO_2 + 4H_2O = H_6TeO_6$ rắn $+ 2H^+ + 2e$ | 1,02 |
| **Tb** (tecbi) | |
| $Tb = Tb^{3+} + 3e$ | −2,391 |
| $Tb + 3H_2O = Tb(OH)_3 + 3H^+ + 3e$ | −1,999 |
| **Tc** (tecnexi) | |
| $Tc^{2+} + 2H_2O = TcO_2 + 4H^+ + 2e$ | 0,144 |
| $Tc + 2H_2O = TcO_2 + 4H^+ + 2e$ | 0,272 |
| $Tc = Tc^{2+} + 2e$ | 0,400 |
| $Tc^{2+} + 4H_2O = TcO_4^- + 8H^+ + 5e$ | 0,500 |
| $TcO_3 + H_2O = TcO_4^- + 2H^+ + e$ | 0,700 |
| $TcO_2 + 2H_2O = TcO_4^- + 4H^+ + 3e$ | 0,738 |
| $TcO_2 + H_2O = TcO_3 + 2H^+ + 2e$ | 0,757 |
| **Ti** (titan) | |
| $Ti = Ti^{2+} + 2e$ | −1,630 |
| $Ti + H_2O = TiO + 2H^+ + 2e$ | −1,306 |
| $Ti + 6F^- = TiF_6^{2-} + 4e$ | −1,19 |
| $Ti^{3+} + 2H_2O = TiO_2$ rutil $+ 4H^+ + e$ | −0,666 |
| $Ti^{2+} + 2H_2O = TiO_2$ rutil $+ 4H^+ + 2e$ | −0,502 |

*Tiếp bảng PL1*

| Quá trình điện cực | $E^o$, V |
|---|---|
| $2Ti^{2+} + 3H_2O = Ti_2O_3 + 6H^+ + 2e$ | –0,478 |
| $Ti^{2+} = Ti^{3+} + e$ | –0,368 |
| $Ti^{2+} + H_2O = TiO^{2+} + 2H^+ + 2e$ | –0,135 |
| $Ti^{3+} + H_2O = TiO^{2+} + 2H^+ + e$ | 0,100 |
| $TiO^{2+} + H_2O = TiO_2^{2-} + 2H^+ + 2e$ | 1,800 |
| $TiO_2$ rutil $= TiO_2^{2-} + 2e$ | 2,182 |
| **Th** (thori) | |
| $Th = Th^{4+} + 4e$ | –1,899 |
| $Th + 2H_2O = ThO_2 + 4H^+ + 4e$ | –1,789 |
| $Th + 4H_2O = Th(OH)_4 + 4H^+ + 4e$ | –1,650 |
| **Tu** (tuli) | |
| $Tu = Tu^{3+} + 3e$ | –1,789 |
| $Tu + 3H_2O = Tu(OH)_3 + 3H^+ + 3e$ | –1,650 |
| **C** | |
| $H_2C_2O_4 + 2H_2O = 2H_2CO_3 + 2H^+ + 2e$ | –0,386 |
| $HCO_2H + H_2O = H_2CO_3 + 2H^+ + 2e$ | –0,156 |
| $CH_4 = C$ grafit $+ 4H^+ + 4e$ | –0,132 |
| $HCOH + 2H_2O = H_2CO_3 + 4H^+ + 4e$ | –0,050 |
| $2HCO_2^- = C_2O_4^{2-} + 2H^+ + 2e$ | 0,013 |
| $CH_3OH + 2H_2O = H_2CO_3 + 6H^+ + 6e$ | 0,044 |
| $CH_3OH + H_2O = HCO_2H + 4H^+ + 4e$ | 0,145 |
| $HCOH + H_2O = HCO_2 + 3H^+ + 2e$ | 0,167 |
| $HCOH + 2H_2O = CO_3^{2-} + 6H^+ + 4e$ | 0,197 |
| $CH_3OH + H_2O = HCO_2^- + 5H^+ + 4e$ | 0,199 |
| C grafit $+ 2H_2O = CO_2$ khí $+ 4H^+ + 4e$ | 0,207 |
| $CH_3OH + 2H_2O = CO_3^{2-} + 8H^+ + 6e$ | 0,209 |
| $HCO_2 + H_2O = CO_3^{2-} + 3H^+ + 2e$ | 0,227 |
| C grafit $+ 3H_2O = H_2CO_3 + 4H^+ + 4e$ | 0,228 |
| $CH_3OH = HCOH + 2H^+ + 2e$ | 0,232 |

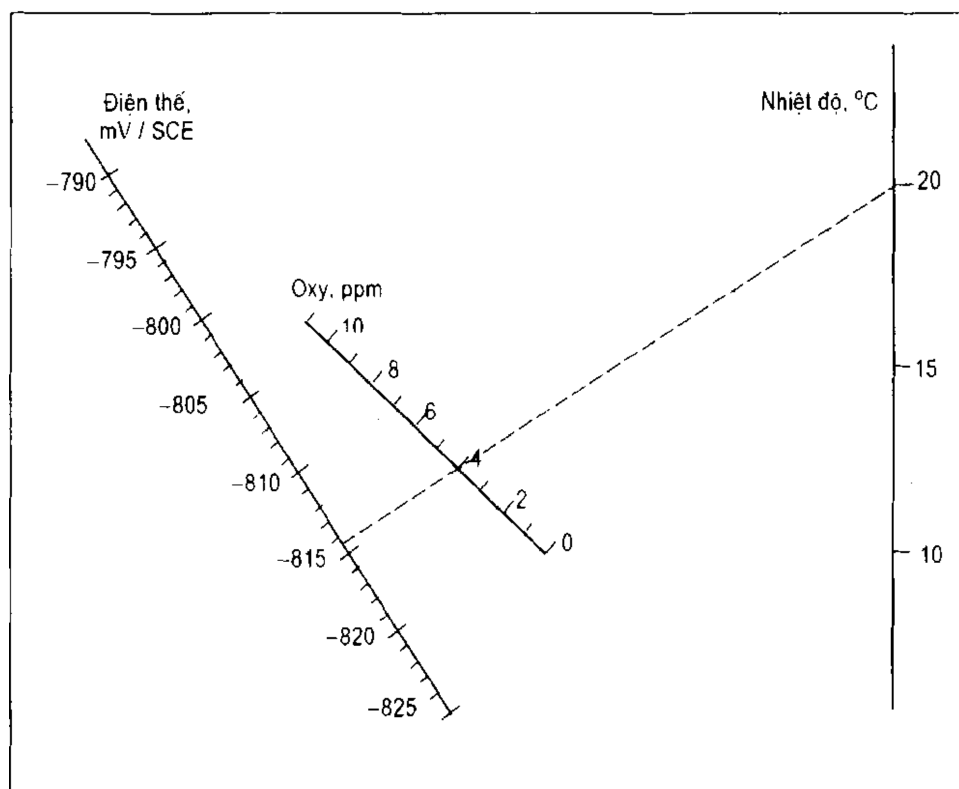
| Quá trình điện cực | $E^o$, V |
|---|---|
| $C_2O_4^{2-} + H2O = CO_3^{2-} + 4H^+ + 2e$ | 0,441 |
| C grafit $+ 3H_2O = CO_3^{2-} + 6H^+ + 4e$ | 0,475 |
| $CH_4 + H_2O = CO + 6H^+ + 6e$ | 0,497 |
| C grafit $+ H_2O = CO + 2H^+ + 2e$ | 0,518 |
| **U** (uran) | |
| $U = U^{3+} + 3e$ | –1,798 |
| $U_2O_3 + H_2O = 2UO_2 + 2H^+ + 2e$ | –1,738 |
| $2UO + H_2O = U_2O_3 + 2H^+ + 2e$ | –1,163 |
| $U + 2H_2O = UO_2 + 4H^+ + 4e$ | –1,444 |
| $U + H_2O = UO + 2H^+ + 2e$ | –1,438 |
| $U_2O_3 + 5H_2O = 2U(OH)_4 + 2H^+ + 2e$ | –1,375 |
| $U + 4H_2O = U(OH)_4 + 4H^+ + 4e$ | –1,353 |
| $2U + 3H_2O = U_2O_3 + 6H^+ + 6e$ | –1,346 |
| $UH_3 = U^{3+} + 3H^+ + 6e$ | –0,772 |
| $UH_3 + 2H_2O = UO_2 + 7H^+ + 7e$ | –0,716 |
| $UH_3 + 4H_2O = U(OH)_4 + 7H^+ + 7e$ | –0,664 |
| $U^{3+} = U^{4+} + e$ | –0,607 |
| $2UH_3 + 3H_2O = U_2O_3 + 12H^+ + 12e$ | –0,545 |
| $U^{3+} + H_2O = UOH^{3+} + H^+ + e$ | –0,538 |
| $UH_3 + H_2O = UO + 5H^+ + 5e$ | –0,422 |
| $U_3O_8 + 4H^+ = 3UO_2^{2-} + 2H_2O + 2e$ | –0,403 |
| $U^{3+} + 2H_2O = UO_2 + 4H^+ + e$ | –0,382 |
| $U^{3+} + 4H_2O = U(OH)_4 + 4H^+ + e$ | –0,019 |
| $U_3O_8 + 2H_2O = 3UO_3 .H_2O + 2H^+ + 2e$ | 0,038 |
| $U(OH)_4 = UO_2^{2-} + 2H_2O + 2e$ | 0,040 |
| $UO_2^- = UO_2^{2-} + e$ | 0,052 |
| $U(OH)_4 = UO_3 .H_2O + 2H^+ + 2e$ | 0,186 |
| $UO_2 = UO_2^{2-} + 2e$ | 0,221 |
| $UOH^{3+} + H_2O = UO_2^{2-} + 3H^+ + 2e$ | 0,299 |
| $U^{4+} + H_2O = UO_2^{2-} + 4H^+ + 2e$ | 0,333 |
| $UO_2 + 2H_2O = UO_3 .H_2O + 2H^+ + 2e$ | 0,368 |

*Tiếp bảng PL1*

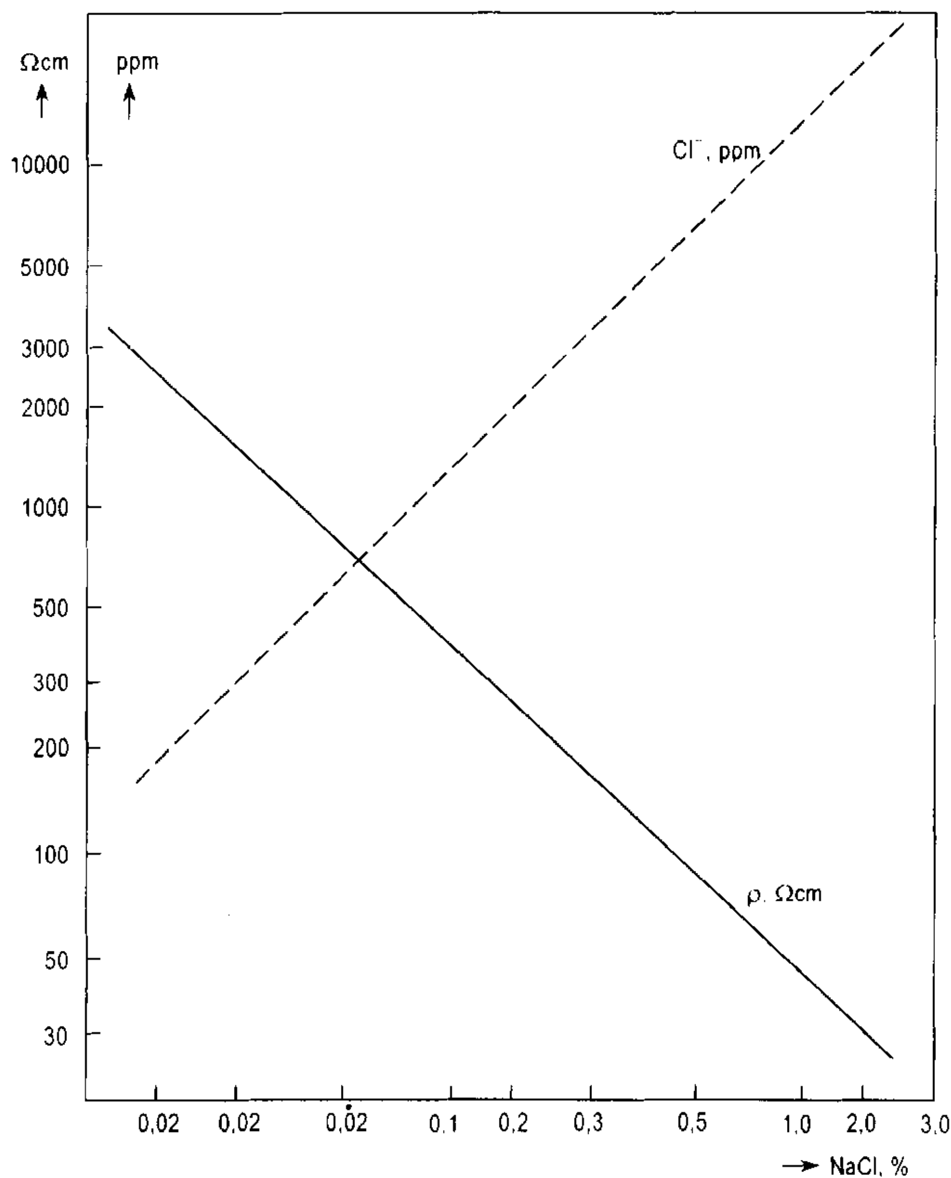
| Quá trình điện cực | $E^o$, V | Quá trình điện cực | $E^o$, V |
|---|---|---|---|
| $U(OH)_4 = UO_3 + H_2O + 2H^+ + 2e$ | 0,475 | $2Cl^- = Cl_2\text{ khí} + 2e$ | 1,359 |
| $3UO_2 + 2H_2O = U_2O_3 + 4H^+ + 4e$ | 0,533 | $Cl_2\text{ nước} + 8H_2O = 2ClO_4^- + 16H^+ + 14e$ | 1,385 |
| $UOH^{3+} + H_2O = UO_2^+ + 3H^+ + e$ | 0,546 | $Cl^- + 4H_2O = ClO_4 + 8H^+ + 8e$ | 1,389 |
| $U^{4+} + 2H_2O = UO_2^+ + 4H^+ + e$ | 0,612 | $Cl_2\text{ khí} + 8H_2O = 2ClO_4^- + 16H^+ + 14e$ | 1,389 |
| $UO_2 + H_2O = UO_3 + 2H^+ + 2e$ | 0,657 | $2Cl^- = Cl_2\text{ nước} + 2e$ | 1,395 |
| $U_3O_8 + H_2O = 3UO_3 + 2H^+ + 2e$ | 0,904 | $HCl\text{ khí} + H_2O = ClO_2\text{ khí} + 5H^+ + 5e$ | 1,436 |
| | | $Cl^- + 3H_2O = ClO_3 + 6H^+ + 6e$ | 1,451 |
| **P** | | $Cl_2\text{ nước} + 6H_2O = 2ClO_3^- + 12H^+ + 10e$ | 1,463 |
| $P + 2OH^- = H_2PO_2^- + e$ | –2,05 | $Cl_2\text{ khí} + 6H_2O = 2ClO_3^- + 12H^+ + 10e$ | 1,470 |
| $H_2PO_2 + 3OH^- = HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e$ | –1,57 | $Cl^- + H_2O = HClO + H^+ + 2e$ | 1,494 |
| $PH_3 + 5OH^- = H_2PO_2^- + 3H_2O + 4e$ | –1,18 | $Cl^- + 2H_2O = ClO_2\text{ khí} + 4H^+ + 5e$ | 1,511 |
| $HPO_3^{2-} + 3OH^- = PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e$ | –1,12 | $Cl_2\text{ nước} + 4H_2O = 2ClO_2\text{ khí} + 8H^+ + 8e$ | 1,540 |
| $H_4P_2O_6 + 2H_2O = 2H_3PO_4 + 2H^+ + 2e$ | –0,94 | $Cl_2\text{ khí} + 4H_2O = 2ClO_2\text{ khí} + 8H^+ + 8e$ | 1,549 |
| $P + 2H_2O = H_3PO_3 + H^+ + e$ | –0,51 | $Cl^- + 2H_2O = HClO_2 + 3H^+ + 4e$ | 1,570 |
| $P\text{ trắng} + 3H_2O = H_3PO_3 + 3H^+ + 3e$ | –0,502 | $Cl_2\text{ nước} + 2H_2O = 2HClO + 2H^+ + 2e$ | 1,594 |
| $P\text{ đỏ} + 3H_2O = H_3PO_3 + 3H^+ + 3e$ | –0,454 | $Cl_2\text{ nước} + 4H_2O = 2HClO_2 + 6H^+ + 6e$ | 1,628 |
| $P\text{ trắng} + 4H_2O = H_3PO_4 + 5H^+ + 5e$ | –0,411 | $Cl_2\text{ khí} + 2H_2O = 2HClO + 2H^+ + 2e$ | 1,630 |
| $P\text{ đỏ} + 4H_2O = H_3PO_4 + 5H^+ + 5e$ | –0,383 | $Cl_2\text{ khí} + 4H_2O = 2HClO_2 + 6H^+ + 6e$ | 1,640 |
| $H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2H^+ + 2e$ | –0,276 | $Cl_2\text{ nước} + H_2O = Cl_2O\text{ khí} + 2H^+ + 2e$ | 1,679 |
| $PH_3 = P\text{ trắng} + 3H^+ + 3e$ | 0,06 | $Cl_2\text{ khí} + H_2O = Cl_2O\text{ khí} + 2H^+ + 2e$ | 1,714 |
| $2H_3PO_3 = H_4P_2O_6 + 2H^+ + 2e$ | 0,38 | $2Cl^- + H_2O = Cl_2O\text{ khí} + 2H^+ + 4e$ | 2,152 |
| **F** | | **Cr** | |
| $2F^- + H_2O = F_2O + 2H^+ + 2e$ | 2,1 | $Cr = Cr^{2+} + 2e$ | –0,913 |
| $2F^- = F_2 + 2e$ | 2,87 | $Cr = Cr^{3+} + 3e$ | –0,744 |
| $2HF\text{ nước} = F_2 + 2H^+ + 2e$ | 3,06 | $Cr + 3H_2O = Cr(OH)_3 + 3H^+ + 3e$ | –0,654 |
| | | $Cr + H_2O = CrO + 2H^+ + 2e$ | –0,588 |
| **Cl** | | $Cr^{2+} = Cr^{3+} + e$ | –0,407 |
| $2HCl\text{ khí} = Cl_2\text{ khí} + 2H^+ + 2e$ | 0,987 | $Cr + 2H_2O = CrO_2 + 4H^+ + 3e$ | –0,213 |
| $ClO_3^- + H_2O = ClO_4^- + 2H^+ + 2e$ | 1,189 | $2Cr + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12e$ | 0,294 |
| $2HCl\text{ khí} + H_2O = Cl_2O\text{ khí} + 4H^+ + 4e$ | 1,351 | $Cr + 4H_2O = H_2CrO_4 + 6H^+ + 6e$ | 0,295 |

*Tiếp bảng PL1*

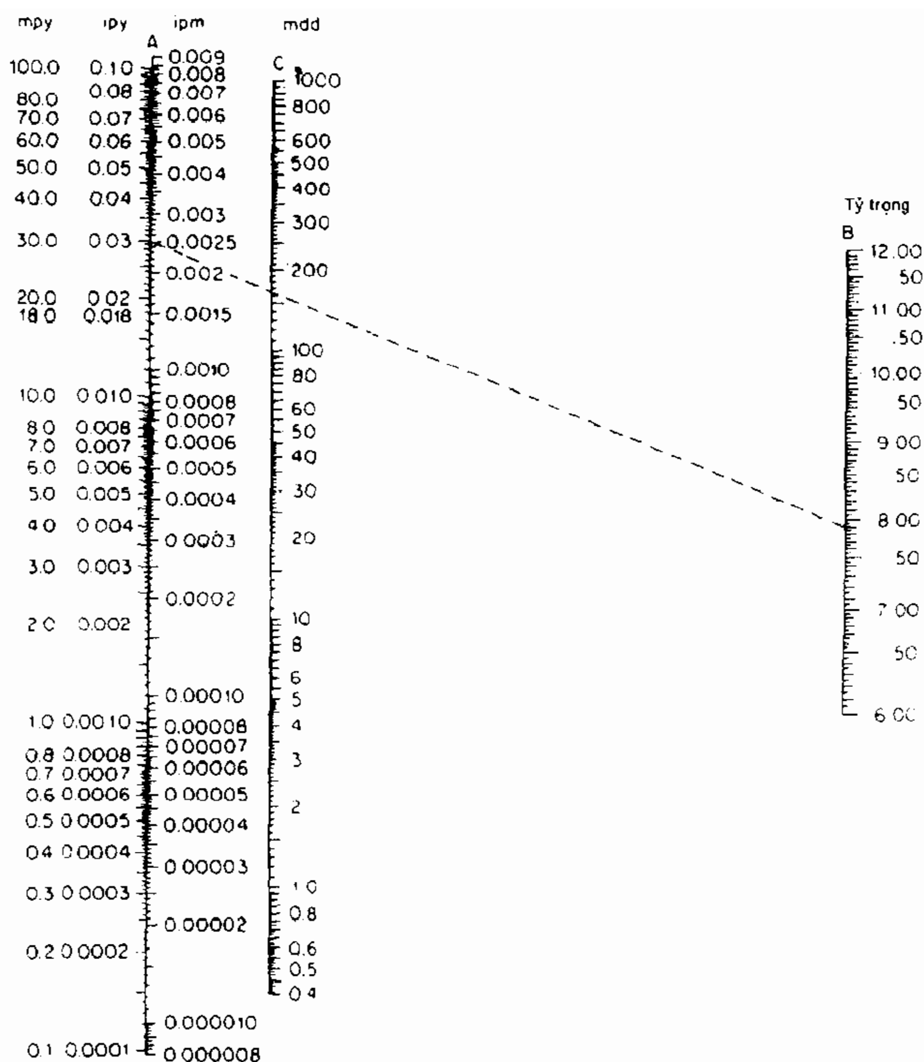
| Quá trình điện cực | $E^\circ$, V | Quá trình điện cực | $E^\circ$, V |
|---|---|---|---|
| $CrO_3^{3-} + H_2O = CrO_4^{2-} + 2H^+ + 3e$ | 0,359 | **Zn** | |
| $Cr + 4H_2O = CrO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$ | 0,366 | $Zn + S^{2-} = ZnS + 2e$ | −1,44 |
| $Cr + 3H_2O = CrO_3^{3-} + 6H^+ + 3e$ | 0,374 | $Zn + 4CN^- = [Zn(CN)_4]^{2-} + 2e$ | −1,26 |
| $CrO_2 + 2H_2O = CrO_4^{2-} + 4H^+ + 3e$ | 0,945 | $Zn + CO_3^{2-} = ZnCO_3 + 2e$ | −1,06 |
| $Cr^{2+} + 2H_2O = CrO_2 + 4H^+ + e$ | 1,188 | $Zn + 4NH_{3\,nước} = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2e$ | −1,04 |
| $2Cr^{3+} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e$ | 1,333 | $Zn = Zn^{2+} + 2e$ | −0,763 |
| $Cr^{3+} + 4H_2O = H_2CrO_4 + 6H^+ + 3e$ | 1,335 | $Zn + 2H_2O = Zn(OH)_{2\,hình\,thoi} + 2H^+ + 2e$ | −0,439 |
| $CrO_2 + 2H_2O = CrO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$ | 1,437 | $Zn + 2H_2O = Zn(OH)_{2\,vô\,định\,hình} + 2H^+ + 2e$ | −0,400 |
| $Cr^{3+} + 4H_2O = CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e$ | 1,477 | $Zn + 2H_2O = HZnO_2^- + 3H^+ + 2e$ | 0,054 |
| $Cr^{3+} + 2H_2O = CrO_2 + 4H^+ + e$ | 1,556 | $Zn + 2H_2O = ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e$ | 0,441 |
| **Cs** (xezi) | | **Zr** (ziriconi) | |
| $Cs = Cs^+ + e$ | −2,923 | $Zr + H_2O = ZrO_2^{2-} + 2H^+ + 4e$ | −1,570 |
| | | $Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 4H^+ + 4e$ | −1,553 |
| **Ce** (xeri) | | $Zr = Zr^{4+} + 4e$ | −1,539 |
| $Ce = Ce^{3+} + 3e$ | −2,483 | $Zr + 3H_2O = HZrO_3^- + 5H^+ + 4e$ | −1,276 |
| $Ce^{3+} + 2H_2O = Ce(OH)_2^{2-} + 2H^+ + e$ | 1,731 | | |
| | | **Er** (erbi) | |
| | | $Er = Er^{3+} + 3e$ | −2,296 |




***Hình PL1. Toán đồ xác định điện thế bảo vệ thép trong nước biển phụ thuộc nhiệt độ và oxy hoà tan***




***Hình PL2. Quan hệ giữa nồng độ muối, nồng độ $Cl^-$ và điện trở riêng***




***Hình PL3. Toán đồ chuyển đổi tốc độ ăn mòn trong các hệ khác nhau:***

mpy: độ thâm nhập mil/năm (Penetration in mils per year)

ipy : độ thâm nhập inch/năm (Penetration in inches per year)

ipm : độ thâm nhập inch/tháng (Penetration in inches per month)

mdd: tổn thất trọng lượng mg/dm$^2$.ngày đêm (Weight loss in milligams per square decimeter per day)

Tỷ trọng tính bằng g/cm$^3$. Giá trị chuyển đổi mpy, ipy và ipm đọc trực tiếp trên thang A.

***Bảng PL2. Thành phần hoá học của hợp kim nhôm biến dạng***

| Ký hiệu hợp kim nhôm | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Cr | Ni | Zn | Ti | Các chất khác | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | Mỗi loại | Tổng | Al |
| 1100 | 1,0 Si + | Fe | 0,05 - 0,20 | 0,05 | ... | ... | ... | 0,10 | ... | 0,05 | 0,15 | 99,00 min |
| 2014 | 0,50 - 1,2 | 0,7 | 3,9 - 5,0 | 0,40 - 1,2 | 0,20 - 0,8 | 0,10 | ... | 0,25 | 0,15 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 2024 | 0,50 | 0,50 | 3,8 - 4,9 | 0,30 - 0,9 | 1,2 - 1,8 | 0,10 | ... | 0,25 | 0,15 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 3003 | 0,6 | 0,7 | 0,05 - 0,20 | 1,0 - 1,5 | ... | ... | ... | 0,10 | ... | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 4043 | 4,5 - 6,0 | 0,8 | 0,30 | 0,05 | 0,05 | ... | ... | 0,10 | 0,20 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 5005 | 0,30 | 0,7 | 0,20 | 0,20 | 0,50 - 1,1 | 0,10 | ... | 0,25 | ... | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 5050 | 0,40 | 0,7 | 0,20 | 0,10 | 1,1 - 1,8 | 0,10 | ... | 0,25 | ... | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 5052 | 0,25 | 0,40 | 0,10 | 0,10 | 2,2 - 2,8 | 0,15 - 0,35 | ... | 0,10 | ... | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 5154 | 0,25 | 0,40 | 0,10 | 0,10 | 3,1 - 3,9 | 0,15 - 0,35 | ... | 0,20 | 0,20 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 5183 | 0,40 | 0,40 | 0,10 | 0,50 - 1,0 | 4,3 - 5,2 | 0,05 - 0,25 | ... | 0,25 | 0,15 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 5252 | 0,08 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 2,2 - 2,8 | ... | ... | 0,05 | ... | 0,03 | 0,10 | Phần còn lại |
| 5254 | 0,45 Si + | Fe | 0,05 | 0,01 | 3,1 - 3,9 | 0,15 - 0,35 | ... | 0,20 | 0,05 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 5356 | 0,25 | 0,40 | 0,10 | 0,05 - 0,20 | 4,5 - 5,5 | 0,05 - 0,20 | ... | 0,10 | 0,06 - 0,20 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 5454 | 0,25 | 0,40 | 0,10 | 0,50 - 1,0 | 2,4 - 3,0 | 0,05 - 0,20 | ... | 0,25 | 0,20 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 5456 | 0,25 | 0,40 | 0,10 | 0,50 - 1,0 | 4,7 - 5,5 | 0,05 - 0,20 | ... | 0,25 | 0,20 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 6061 | 0,40 - 0,8 | 0,7 | 0,15 - 0,40 | 0,15 | 0,8 - 1,2 | 0,04 - 0,35 | ... | 0,25 | 0,15 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 6063 | 0,20 - 0,6 | 0,35 | 0,10 | 0,10 | 0,45 - 0,9 | 0,10 | ... | 0,10 | 0,10 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 6066 | 0,9 - 1,8 | 0,50 | 0,7 - 1,2 | 0,6 - 1,1 | 0,8 - 1,4 | 0,40 | ... | 0,25 | 0,20 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |

*Tiếp bảng PL2*

| Ký hiệu hợp kim nhôm | Si | Fe | **Cu** | Mn | Mg | **Cr** | Ni | Zn | Ti | Các chất khác | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | Mỗi loại | Tổng | Al |
| 6151 | 0,6 - 1,2 | 1,0 | 0,35 | 0,20 | 0,45 - 0,8 | 0,15 - 0,35 | ... | 0,25 | 0,15 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 6162 | 0,40 - 0,8 | 0,50 | 0,20 | 0,10 | 0,7 - 1,1 | 0,10 | ... | 0,25 | 0,10 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 6201 | 0,50 - 0,9 | 0,50 | 0,10 | 0,03 | 0,6 - 0,9 | 0,03 | ... | 0,10 | ... | 0,03 | 0,10 | Phần còn lại |
| 6262 | 0,40 - 0,8 | 0,7 | 0,15 - 0,40 | 0,15 | 0,8 - 1,2 | 0,04 - 0,14 | ... | 0,25 | 0,15 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 6351 | 0,7 - 1,3 | 0,50 | 0,10 | 0,40 - 0,8 | 0,40 - 0,8 | ... | ... | 0,20 | 0,20 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 6463 | 0,20 - 0,6 | 0,15 | 0,20 | 0,05 | 0, 45 - 0,9 | ... | ... | 0,05 | ... | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 6951 | 0,20 - 0,50 | 0,8 | 0,15 - 0,40 | 0,10 | 0,40 - 0,8 | ... | ... | 0,20 | ... | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 7008 | 0,10 | 0,10 | 0,05 | 0,05 | 0,7 - 1,4 | 0,12 - 0,25 | ... | 4,5 - 5,5 | 0,05 | 0,05 | 0,10 | Phần còn lại |
| 7016 | 0,010 | 0,12 | 0,45 - 1,0 | 0,03 | 0,8 - 1,4 | ... | ... | 4,0 - 5,0 | 0,03 | 0,03 | 0,10 | Phần còn lại |
| 7021 | 0,25 | 0,40 | 0,25 | 0,10 | 1,2 - 1.8 | 0,05 | ... | 5,0 - 6,0 | 0,10 | 0,05 | 015 | Phần còn lại |
| 7029 | 0,10 | 0,12 | 0,50 - 0,9 | 0,03 | 1,3 - 2,0 | ... | ... | 4,2 - 5,2 | 0,05 | 0,03 | 0,10 | Phần còn lại |
| 7049 | 0,25 | 0,35 | 1,2 - 1,9 | 0,20 | 2,0 - 2,9 | 0,10 - 0,22 | ... | 7,2 - 8,2 | 0,10 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 7050 | 0,12 | 0,15 | 2,0 - 2,6 | 0,10 | 1,9 - 2,6 | 0,04 | ... | 5,7 - 6,7 | 0,06 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 7072 | 0,7 Si + | Fe | 0,10 | 0,10 | 0,10 | ... | ... | 0,8 - 1,3 | ... | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 7075 | 0,40 | 0,50 | 1,2 - 2,0 | 0,30 | 2,1 - 2,9 | 0,18 - 0,28 | ... | 5,1 - 6,1 | 0,20 | 0,05 | 0,15 | Phần con lại |
| 7175 | 0,15 | 0,20 | 1,2 - 2,0 | 0,10 | 2,1 - 2,9 | 0,18 - 0,28 | ... | 5,1 - 6,1 | 0,10 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 7178 | 0,40 | 0,50 | 1,6-2,4 | 0,30 | 2,4 - 3,1 | 0,18 - 0,28 | ... | 6,3 - 7,3 | 0,20 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |
| 7475 | 0.10 | 0,12 | 1,2 - 1,9 | 0,06 | 1,9 - 2,6 | 0,18 - 0,25 | ... | 5,2 - 6,2 | 0,06 | 0,05 | 0,15 | Phần còn lại |

***Bảng PL3. Thành phần của một số thép không gỉ điển hình***

| Ký hiệu của UNS | Ký hiệu AISI | Thành phần % (a) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni | Mo | Các chất khác |
| S30400 | 304 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 18,00 - 20,00 | 8,00 - 10,50 | ... | ... |
| S30403 | 304L | 0,03 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 18,00 - 20,00 | 8,00 - 12,00 | ... | ... |
| S30430 | 530430 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 17,00 - 19,00 | 8,00 - 10,00 | ... | 3,00 - 4,00Cu |
| | 304N | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 18,00 - 20,00 | 8,00 - 10,50 | ... | 0,10 - 0,16N |
| S30500 | 305 | 0,12 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 17,00 - 19,00 | 10,50 - 13,00 | ... | ... |
| S30800 | 308 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 19,00 - 21,00 | 10,00 - 12,00 | ... | |
| S30900 | 309 | 0,2 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 22,00 - 2400 | 12,00 - 15,00 | . | . . |
| | 309S | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 22,00 - 24,00 | 12,00 - 15,00 | | . |
| S31000 | 310 | 0,25 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,50 | 24,00 - 26,00 | 19,00 - 22,00 | | . . |
| | 310S | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,50 | 24,00 - 26,00 | 19,00 - 22,00 | . | |
| S31400 | 314 | 0,25 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,50 - 3,00 | 23,00 - 26,00 | 19,00 - 22,00 | | . |
| S31600 | 316 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 16,00 - 18,00 | 10,00 - 14,00 | 2,00 - 3,00 | . |
| | 316F | 0,08 | 2,00 | 0,2 | 0,10 min | 1,00 | 16,00 - 18,00 | 10,00 - 14,00 | 1,75 - 2,50 | |
| S31603 | 316L | 0,03 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 16,00 - 18,00 | 10,00 - 14,00 | 2,00 - 3,00 | |
| | 316N | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 16,00 - 18,00 | 10,00 - 14,00 | 2,00 - 3,00 | 0,10 - 0,16N |
| S31700 | 317 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 18,00 - 20,00 | 11,00 - 15,00 | 3,00 - 4,00 | |
| S31703 | 317L | 0,03 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 18,00 - 20,00 | 11,00 - 15,00 | 3,00 - 4,00 | . |
| S32100 | 321 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 17,00 - 19,00 | 9,00 - 12,00 | | Ti:5 × C min |
| | 329 | 0,10 | 2,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 25,00 - 30,00 | 3,00 - 6,00 | 1,00 - 2,00 | ... |
| | 330 | 0,08 | 2,00 | 0,04 | 0,03 | 0,75 - 1,50 | 17,00 - 20,00 | 34,00 - 37,00 | ... | 0,10 Ta, 0,20Nb |

*Tiếp bảng PL3*

| Ký hiệu của UNS | Ký hiệu AISI | Thành phần % (a) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni | Mo | Các chất khác |
| S34700 | 347 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 17,00 - 19,00 | 9,00 - 13,00 | ... | Nb:10 × C min |
| S34800 | 348 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,045 | 1,00 | 17,00 - 19,00 | 9,00 - 13,00 | ... | Nb:10 × C min |
| | 384 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 15,00 - 17,00 | 17,00 - 19,00 | ... | ... |
| Loại Ferit | | | | | | | | | | |
| S40500 | 405 | 0,08 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 11,50 - 14,50 | ... | ... | 0,10 - 0,30Al |
| S40900 | 409 | 0,08 | 1,00 | 0,045 | 0,04S | 1,00 | 10,50 - 11,75 | ... | ... | Ti:6 × C-0,75 |
| S42900 | 429 | 0,12 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 14,00 - 16,00 | ... | ... | ... |
| S43000 | 430 | 0,12 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 16,00 - 18,00 | ... | ... | ... |
| | 430F | 0,12 | 1,25 | 0,06 | 0,15 | 1,00 | 16,00 - 18,00 | ... | 0,60 | ... |
| | 430FSe | 0,12 | 1,25 | 0,06 | 0,06 | 1,00 | 16,00 - 18,00 | ... | ... | 0,15Si min |
| 543400 | 434 | 0,12 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 16,00 - 18,00 | ... | 0,75 - 1,25 | ... |
| S43600 | 436 | 0,12 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 16,00 - 18,00 | ... | 0,75 - 1,25 | Nb:5 × C-0,70 |
| S44200 | 442 | 0,20 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 18,00 - 23,00 | ... | ... | ... |
| S44400 | 444 | 0,25 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 17,50 - 19,50 | ... | ... | (Ti+Nb):0,2+4(C+N)-0,8 |
| S44600 | 446 | 0,20 | 1,50 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 23,00 - 27,00 | ... | ... | 0,25N |
| Loại Mactensit | | | | | | | | | | |
| S40300 | 403 | 0,15 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 0,50 | 11,50 - 13,00 | ... | ... | ... |
| S41000 | 410 | 0,15 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 11,50 - 13,50 | ... | ... | ... |

***Tiếp bảng PL3***

| Ký hiệu của UNS | Ký hiệu AISI | Thành phần % (a) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni | Mo | Các chất khác |
| S41400 | 414 | 0,15 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 11,50 - 13,50 | 1,25 - 2,50 | | |
| S41600 | 416 | 0,15 | 1,25 | 0,06 | 0,15 min | 1,00 | 12,00 - 14,00 | ... | 0,60 | |
| | 416Se | 0,15 | 1,25 | 0,06 | 0,06 | 1,00 | 12,00 - 14,00 | ... | ... | 0.15Se min |
| S42000 | 420 | 0,15 min | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 12,00 - 14,00 | ... | ... | |
| | 420F | 0,15 min | 1,25 | 0,06 | 0,15 min | 1,00 | 12,00 - 14,00 | . | 0,60 | |
| S42200 | 422 | 0,20 - 0,25 | 1,00 | 0,025 | 0,025 | 0,75 | 11,00 - 13,00 | 0,50 - 1,00 | 0,75 - 1,25 | 0,15 - 0,30V, 0,75 - 1,25W |
| S43100 | 431 | 0,20 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 15,00-17,00 | 1,25 - 2,50 | . . | ... |
| | 440A | 0,60 - 0,75 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 16,00 - 18,00 | ... | 0,75 | . |
| | 440B | 0,75 - 0,95 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 16,00 - 18,00 | . | 0,75 | . |
| | 440C | 0,95 - 1,20 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 16,00 - 18,00 | ... | 0,75 | |
| Loại Duplex | | | | | | | | | | |
| S31803 | 2205 | 0,03 | 2,00 | 0,03 | 0,02 | 1,00 | 21,0 - 23,0 | 4,50 - 6,50 | 2,50 - 3,50 | 0.08 - 0.2N |
| S31200 | 44LN | 0,03 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 24,0 - 26,0 | 5,50 - 6,50 | 1,20 - 2,00 | 0.14 - 0.2N |
| S31260 | DP-3 | 0,03 | 1,00 | 0,03 | 0,03 | 0,75 | 24,0 - 26,0 | 5,50 - 7,50 | 2,50 - 3,50 | 0.2 - 0,8Cu, 0,1 - 0,3N |
| S31500 | 3RE60 | 0,03 | 1,20 - 2,00 | 0,03 | 0,03 | 1,4 - 2,0 | 18,0 - 19,0 | 4,25 - 5,25 | 2,50 - 3,00 | ... |
| S32550 | Ferralium 255 | 0,04 | 1,50 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 24,0 - 27,0 | 4,50 - 6,50 | 2,00-4,00 | 1,5 - 2,5Cu, 0,1 - 0,25N |
| S32950 | 7Mo-PLUS | 0,03 | 2,00 | 0,035 | 0,01 | 0,60 | 26,0 - 29,0 | 3,50 - 5,20 | 1,00 - 2,50 | 0,15 - 0,35N |

(a) Thành phần cực đại, nếu không có chỉ dẫn thêm.

UNS : Hệ thống số thống nhất của Mỹ (Unified Numbering System)

AISI : Viện Sắt - Thép Mỹ (American Iron and Steel Institute)

*Bảng PI.4. Bảng đối chiếu theo TCVN và Mỹ các mác thép thường gặp*

| Ký hiệu mác thép | | Thành phần | Công dụng |
|---|---|---|---|
| TCVN | Mỹ | | |
| Thép không gỉ mactenxit | | | |
| 12Cr13 | 403 | Fe-<0,12C-13Cr | Đồ trang sức, ốc vít, chi tiết chịu nhiệt dưới 450°C |
| 15Cr13 | 410 | Fe-<0,15C-12,5Cr | |
| 15Cr13 | 420 | Fe->0,15C-13Cr | |
| 30Cr13 | - | Fe->0,3C-13Cr | Lò xo không gỉ, dụng cụ đo, dụng cụ mổ, xupap xả |
| 80Cr17 | 440B | Fe-(0,75-0,95)C-17Cr-0,75Mo | |
| Thép không gỉ ferit | | | |
| 08Cr13 | 405 | Fe-<0,08C-13Cr | Có thể hàn, công nghiệp dầu mỏ, bể chứa $HNO_3$, thùng đựng thực phẩm, dùng trong kiến trúc, có titan chống ăn mòn tinh giới |
| 08Cr13Al | 405 | Fe-<0,08C-13Cr-0,2Al | |
| 12Cr17 | 430 | Fe-<0,12C-17Cr | |
| 08Cr17Ti | | Fe-<0,08C-17Cr-0,8Ti | |
| 20Cr25 | 446 | Fe-<0,02C-25Cr | Chống oxy hoá nhiệt độ cao, dễ gia công nguội hơn thép ostenit có titan để chống ăn mòn tinh giới |
| 15Cr25Ti | 446 | Fe-0,15C-25Cr-0,8Ti | |
| 15Cr28 | - | Fe-<0,15C-28Cr | |
| Thép không gỉ ostenit | | | |
| 15Cr17Ni4Mn6N | 201 | Fe-<0,15C-17Cr-4,5Ni-6Mn-0,25N | Dùng trong công nghiệp sản xuất axit, công nghiệp hoá dầu, thực phẩm và đồ gia dụng |
| 15Cr1 8Ni5Mn8N | 202 | Fe-<0,15C-18Cr-5Ni-8Mn-0,25N | |
| 15Cr17Ni7 | 301 | Fe-<0,15C-17Cr-7Ni | |
| 08Cr19Ni10 | 304 | Fe-<0,08C-18,5Cr-9,5Ni | |
| 08Cr17Ni12Mo2 | 316 | Fe-0,08C-17Cr-12Ni-2,25Mo | |
| 03Cr17Ni12Mo2 | 316L | Fe-<0,03C-17Cr-13Ni-2,25Mo | |
| 08Cr19Ni14Mo3 | 317 | Fe-<0,08C-19Cr-14Ni-3,25Mo | |
| 1 2Cr17Ni7TiAl | 322 | Fe-≤0,12C-17Cr-7Ni-1Ti-1Al | |
| 17Cr18Ni9 | - | Fe-≤0,17C-18Cr-9Ni | Dùng trong công nghiệp sản xuất axit, công nghiệp hoá dầu, thực phẩm và đồ gia dụng |
| 12Cr18Ni9Ti | - | Fe-≤0,12C-18Cr-9Ni-0,8Ti | |
| 03Cr18Ni10 | 304L | Fe-≤0 03C18,5Cr-10Ni | |
| 08Cr18Ni11NbTa | 347 | Fe-≤0,08C-18Cr-11INiNbTa | |
| 08Cr18Ni11Ti | 321 | Fe-≤0,08C-18Cr-11Ni-0,7Ti | |
| 12Cr18Ni10Ti | - | Fe-≤0,12C-18Cr-10Ni-0,8Ti | |

# TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trương Ngọc Liên. Điện hoá lý thuyết. NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2000.
2. Trương Ngọc Liên. Bài giảng Tổng hợp điện hoá các chất hữu cơ. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 2001.
3. Lê Công Dưỡng (chủ biên). Vật liệu học (Chương 6. Trương Ngọc Liên: Ăn mòn và Bảo vệ kim loại). NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2000.
4. Denny A. Jones. Principles and Prevention of Corrosion. Macmillan Publishing company, New York, Oxford, Singapore, Sydney, 1992.
5. Kennet R. Trethewey, John Chamberlain. Corrosion (For Science and Engineering). Longman, 1995.
6. Mars G. Fontana. Corrosion Engineering. Mac Graw Hill, 1986.
7. L. L. Shreir, R. A. Jarman & Burstein. Corrosion. Metal / Environment Reactions. Butherworth Heinemann, 1995.
8. Г. Кеше. Коррозия металлов. Москва "Металлургия". 1984.
9. М. А. Слугер, Ф. Ф. Ажорин, Е. А. Ефимов. Коррозия и защита металлов. Москва "Металлургия", 1981.
10. Л. И. Фреиман, В. А. Макаров, И. Е. Брыксин. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Издательство "Химия", 1972.
11. С. М. Решетников. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. "Химия", Ленинград, 1986.
12. C. Rochaix. Electrochimie (Thermodynamique - Cinétique). Nathan, 1996.

TRƯƠNG NGỌC LIÊN

# ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI

Chịu trách nhiệm xuất bản: PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập: NGUYỄN KIM ANH
Vẽ bìa: HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo, Hà Nội

In 700 cuốn, khổ 16x24 (cm) tại Xí nghiệp in 19-8, số 3
đường Nguyễn Phong Sắc- Cầu- Giấy- Hà Nội.
Giấy phép xuất bản số 6-147, cấp ngày 5-1 - 2004.
In xong và nộp lưu chiểu tháng 6 năm 2004.